

Hochtemperatur-Röntgen- und DTA- Untersuchungen im Pyroxentrapez unter definierten Sauerstoffpartialdrucken

von
Michael Schwerin
aus
Berlin

1977 № 222

Hochtemperatur-Röntgen- und DTA - Untersuchungen im Pyroxentrapez unter definierten Sauerstoffpartialdrucken

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Michael Schwerin
aus
Berlin

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung : 25.5.1977

Vorsitzender der

Promotionskommission : Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter : Professor Dr. R. Schwab

Zweitberichterstatter: Professor Dr. Th. Ernst

I N H A L T

	Seite
Zusammenfassung	
I. Einführung	1
II. Phasenbeziehungen in den Randsystemen des Pyroxentrapezes	
1. Das System Enstatit - Diopsid: Hochtempera- tur-Röntgenuntersuchungen an Enstatit	14
2. Das System Enstatit - Ferrosilit	24
3. Eigene Untersuchungen	28
3.1. Synthesen	28
3.2. Differentialthermoanalyse	29
3.3. Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen	32
III. Phasenbeziehungen der Ca,Mg,Fe- Pyroxene	
1. Bisherige Ergebnisse	35
2. DTA- und Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen	36
3. Die Mischungslücke zwischen pigeonitischen und augitischen Pyroxenen	46
3.1. Bisherige Ergebnisse	46
3.2. Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen	50
IV. Diskussion	59
V. Anhang	64
VI. Literaturverzeichnis	70

Zusammenfassung:

Ausgehend von den Randsystemen Enstatit - Diopsid und Enstatit - Ferrosilit wurde das polymorphe Verhalten der Pyroxene sowie die Entmischungsreaktionen mit DTA und Hochtemperatur-Röntgen unter wählenden Bedingungen bis weit in das Trapezinnere verfolgt. Die dabei zur Vermeidung einer Oxidation notwendigen Sauerstoffpartialdrucke wurden über ein H_2/N_2 - Gasgemisch eingestellt. Im Experiment treten die Aspekte der Pyroxenentmischung wegen der langen Versuchszeiten gegenüber polymorphen Transformationen in den Hintergrund, da nur diese relativ hohe Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen. Neben den Phasenbeziehungen der Pyroxene im Pyroxentrapez wurden auch einige noch offene Fragen aus den Randsystemen geklärt.

Von den 4 polymorphen Phasen des reinen $MgSiO_3$ - Tiefklinoenstatit, Enstatit, Hochklinoenstatit und Protoenstatit - wurden Gitterkonstantenmessungen von 20° bis $1475^\circ C$ durchgeführt sowie die Molvolumina und spez. Dichten berechnet. Der Volumensprung $\Delta V/V$ am Umwandlungspunkt von Tiefklinoenstatit in Hochklinoenstatit ($1080^\circ C$) beträgt 1.8(1)%, der von Enstatit in Hochklinoenstatit ($1130^\circ C$) 2.2(1)% und der von Hochklinoenstatit in Protoenstatit nur noch 0.25(1)%. Tiefklinoenstatit weist bis ca. $230^\circ C$ eine größere Dichte auf als Enstatit. Oberhalb dieser Temperatur kehren sich die Verhältnisse um; Enstatit wird die dichtere Phase.

Im Randsystem Enstatit - Ferrosilit zeigen die Umwandlungs-

temperaturen von Tief- in Hochklimoenstatit und Hochklimoenstatit eine große Abhängigkeit vom Fe^{2+} -Gehalt. Geringe Mengen an Fe^{3+} verschieben die Phasengrenzen von Hochklimoenstatit (stabil bis zu 16 Mol% FeSiO_3) und Protoenstatit (stabil bis zu 12 Mol% FeSiO_3) stark nach tieferen Temperaturen. Im Bereich des "Orthopyroxen-Maximums" von 12 bis 29 Mol% Ferrosilit tritt nur noch die Transformation von Tiefklimoenstatit in Enstatit auf, wobei die rhombische Phase von mindestens 500°C bis zum Solidus stabil ist (R.G. SCHWAB, 1969). Oberhalb 29 Mol% Ferrosilit erhält man Orthopyroxene in der Synthese nur bei langsamem Abkühlen; nach Abschrecken liegen stets nach (100) verzwillingte Tiefklimohypersthene vor. Orthohypersthen (Pbca) transformiert bei hohen Temperaturen zu Hochklimohypersthen (C 2/c), der sich seinerseits bei Abkühlung in Tiefklimohypersthen (P2₁/c) umwandelt (J.R. SMYTH, 1969). Dieser Tiefklimohypersthen zeigt in den DTA- und Hochtemperatur-Röntgendiagrammen selbst bei mehrmaligem Aufheizen und Abkühlen nur noch die reversible Transformation $\text{P } 2_1/\text{c} \rightarrow \text{C } 2/\text{c}$.

Mit zunehmendem Einbau von Ca^{2+} bleibt die Größe des Stabilitätsfeldes von Tiefklimoenstatit erhalten. Wie im Ca-freien Fall führen auch hier erst erhöhte Fe^{2+} -Gehalte zu einem Anstieg der Transformationstemperaturen von TKE $\rightarrow$ HKE und HKE $\rightarrow$ PE. Hochklimoenstatit tritt nach wie vor bis zu 16 Mol% FeSiO_3 auf, Protoenstatit bis zu 12 Mol%. Aus den Experimenten folgt, daß die als Zweiphasenfeld ausgebildete Grenze der polymorphen Reihe TKE/HKE/PE zu der der

Pigeonite von 8-9 Mol% Diopsid im eisenfreien Fall (R.G. SCHWAB & K.H.JABLONSKI, 1971, 1973) bis auf 7-8 Mol% Diopsid bei ca. 16 Mol% Ferrosilit abfällt.

Im Bereich des "Orthopyroxen-Maximums" kommt es bei Einbau von bis zu 6-7 Mol% Diopsid zu keiner Änderung der Phasenverhältnisse; nach wie vor tritt, wie im Ca-freien Fall, Orthopyroxen (Bronzit) auf, der keine polymorphen Transformationen bis zur Schmelze zeigt. Bei 8 Mol% Diopsid erhält man jedoch in der Synthese Pigeonit. Das "Orthopyroxen-Maximum" setzt sich demnach bis zu 6-7 Mol% Diopsid in das Trapezinnere fort und wird durch ein kleines Zweiphasenfeld von der polymorphen Reihe der Pigeonite getrennt.

Die rechts des "Orthopyroxen-Maximums" synthetisierten Ca-haltigen Tiefklinohypersthene gehen bei etwa 6 Mol% Diopsid in Pigeonite der gleichen Raumgruppe ($P 2_1/c$) über. Diese Tiefklinohypersthene transformieren bei Temperaturerhöhung zu Hochklinohypersthen ($C 2/c$). Sowohl steigende $FeSiO_3$ - als auch $CaSiO_3$ -Gehalte führen zu einem Absinken der Umwandlungstemperaturen.

Die bei Raumtemperatur als kleines Zweiphasenfeld ausgebildete Grenze zwischen den Phasen TKE/HKE/PE, Orthopyroxen (Bronzit) und Orthohypersthen oder TKH/HKH zu der polymorphen Reihe der Pigeonite fällt von ca. 8-9 Mol% Diopsid bei Fs 0 bis auf ca. 5-6 Mol% Diopsid bei Fs 50. Höhere Ca-Gehalte führen in der Synthese immer zu Pigeoniten. Diese zeigen zwischen 10 und 25 Mol% $CaMgSi_2O_6$ und bis zu ca. 6

Mol% FeSiO_3 die 3 Phasentransformationen

Pigeonit $\rightarrow$ Hochpigeonit $\rightarrow$ "Protopigeonit" $\rightarrow$ Orthopyroxen.

Oberhalb ca. 6 Mol% FeSiO_3 lassen sich sowohl mit DTA als auch mit Hochtemperatur-Röntgen nur noch zwei polymorphe Umwandlungen nachweisen, die dem Transformationsschema

Pigeonit $\rightarrow$ Hochpigeonit $\rightarrow$ Orthopyroxen

zuzuordnen sind. "Protopigeonit" tritt demnach als eigenständige polymorphe Phase nur im eisenarmen Teil des Pyroxentrapezes auf und verschwindet bei höheren Eisengehalten.

Die Temperaturen der Transformation Pigeonit $\rightarrow$ Hochpigeonit fallen sowohl mit steigendem FeSiO_3 - als auch mit steigendem CaSiO_3 -Gehalt. Die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur der als stabile Hochtemperaturmodifikation der Pigeonite auftretenden Orthopyroxene wird durch steigenden Ferrosilit-Anteil stärker beeinflusst als durch steigende Diopsidgehalte. Oberhalb der Linie von ca. 25 Mol% Diopsid (Fs 0) bis zu 20 Mol% Diopsid (Fs 50) wird Orthopyroxen von Hochpigeonit als Hochtemperaturpolymorphem der Pigeonitreihe abgelöst. Die Grenze Orthopyroxen/Hochpigeonit fällt demnach von ca. 25 Mol% Diopsid im eisenfreien Fall bis auf ca. 20 Mol% bei Fs 50.

Die entsprechenden Experimente zeigen, daß bis zu mindestens 55 Mol% FeSiO_3 Orthopyroxen als Hochtemperaturmodifikation der polymorphen Pigeonitreihe erhalten bleibt. Auf der Ca-Seite des Trapezes tritt als Primärkristallinat

Hochpigeonit auf, der sich bei Abkühlung je nach Eisengehalt zwischen 1000° und 800°C in Pigeonit umwandelt.

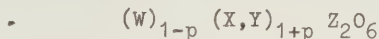
Die Untersuchung der Pyroxenentmischung unter wählenden Bedingungen ist auf Grund der in der Natur auftretenden langsamen Abkühlzeiten immer nur in der Nähe der Solidustemperaturen möglich, wo allerdings auch die geringste Ausdehnung der Mischungslücke zu erwarten ist. Die Experimente zeigen, daß der Solvus bis 23 Mol% FeSiO_3 an den Solidus heran - reicht und sich hier von 24 - 58 Mol% $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ erstreckt. Höhere Eisengehalte führen zu einem Abtauchen der Mischungslücke zu tieferen Temperaturen. Eine Vergrößerung der Mischungslücke ist zu erwarten, wenn mit fallender Temperatur die Raumgruppe C 2/c verlassen wird (R.G.SCHWAB & K. H.JABLONSKI, 1973). Der experimentelle Nachweis konnte jedoch wegen der zu niedrigen Entmischungstemperaturen nicht erbracht werden.

I. Einführung

Pyroxene gehören chemisch zur Gruppe der Metasilikate, die formal als Salze der Metakieselsäure $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_\infty$ aufgefaßt werden können. Diese weisen ringförmige (Inselsilikate) und kettenförmige (Kettensilikate) Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder auf. Pyroxene sind Kettensilikate, bei denen die jeweils zweiten Tetraeder in ihrer Lage im Raum identisch sind. Höheridentische Phasen werden als Pyroxenoide bezeichnet.

Die Identitätsperiode der SiO_4 -Tetraeder beträgt bei den Pyroxenen in Kettenrichtung etwa $5.2 \text{ \AA}$, um bei den Pyroxenoiden je nach Tetraederverknüpfung bis auf ca. $22.7 \text{ \AA}$ (C.W.BURNHAM, 1965) anzusteigen. Die Verknüpfung der Silikatketten untereinander, die im Tetraeder mitunter auch Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} etc. an Stelle des Si^{4+} enthalten, erfolgt durch die verschiedenartigsten Kationen.

Die Pyroxengruppe läßt sich nach H.H.HESS (1949) durch die allgemeine Formel



beschreiben, wobei $W = \text{Ca}^{2+}$, Na^+ , Li^+ , $X = \text{Mg}^{2+}$, Mn^{2+} , Ni^{2+} , $Y = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+} und $Z = \text{Si}^{4+}$, Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} darstellen und p bei den monoklinen Pyroxenen von 0 bis 1 reicht. Auch bei konstantem Chemismus sind in der Regel mehrere energetisch nur geringfügig unterschiedliche räumliche Anordnungen möglich. In Abhängigkeit von Druck und

Temperatur erhält man deswegen darüber hinaus zahlreiche polymorphe Phasentransformationen.

Pyroxene bilden neben den Feldspäten eine der wichtigsten Gruppen gesteinsbildender Silikate. Sie treten überwiegend in magmatischen Gesteinen der Erdkruste und des Erdmantels auf, aber auch in kristallinen Schiefern sowie bestimmten Kontaktzonen.

Die häufigsten in der Natur auftretenden Pyroxene lassen sich im sog. "Pyroxentrapez" mit den Endgliedern Enstatit (MgSiO_3) - Ferrosilit (FeSiO_3) - Hedenbergit ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) - Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) darstellen. Eine heute allgemein akzeptierte Nomenklatur dieser Mischglieder wurde 1951 von A.POLDERVAART & H.H.HESS eingeführt (Abb. 1).

Die in der Natur bei Normaldruck und Raumtemperatur auftretenden Mischglieder des Pyroxentrapezes lassen sich unterteilen in Phasen mit rhombischer Symmetrie, die sog. Orthopyroxene, und in solche mit monokliner Symmetrie. Erstere treten im wesentlichen nur im Randsystem MgSiO_3 - FeSiO_3 auf, während letztere den gesamten Rest des Pyroxentrapezes ausmachen.

Der Ca^{2+} - und Fe^{2+} - arme Teil des Pyroxentrapezes ist gekennzeichnet durch eine Mischungslücke, die erstmals in der Natur an Pyroxenen der großen Intrusion von Skaergaard (I.D.MUIR, 1951; G.M.BROWN, 1957) beschrieben wurde. Bei der Kristallisation von Pyroxenen entmischen, vor allem

bei langsamer Abkühlung, intermediäre Mischglieder zu Ca-ärmeren (Pigeonite) und Ca-reicheren Phasen (Augite) auf Grund unterschiedlicher Löslichkeiten von Ca^{2+} . Die Ca-reicheren Phasen kristallisieren dabei stets in diopsidischer Struktur, die Ca-ärmeren als Orthopyroxen (Enstatit) oder Pigeonit, abhängig vom jeweiligen Eisengehalt.

Experimentelle Untersuchungen dieser Entmischungsreaktionen sind durch häufig niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten behindert, so daß fast alle bisher erhaltenen Ergebnisse auf Abschreckversuchen basieren.

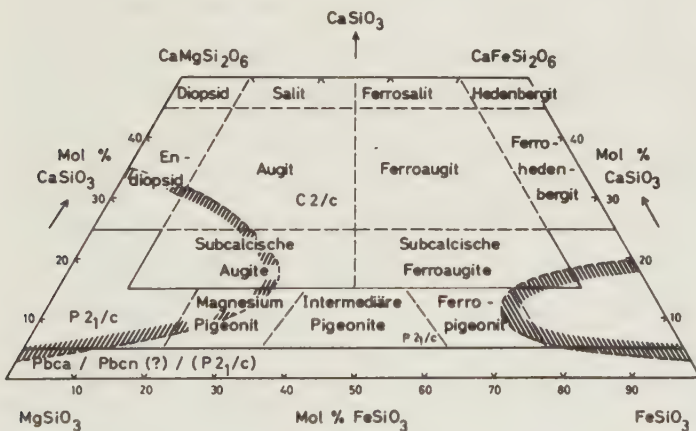


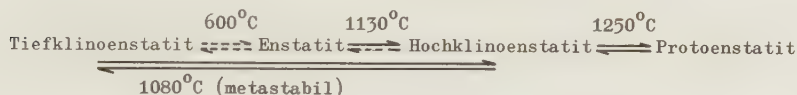
Abb. 1. Nomenklatur der Pyroxene im Pyroxentrapez nach A. POLDERVAART & H.H. HESS (1951). Pyroxene, die in irdischen Gesteinen bisher nicht beschrieben wurden, sind durch ein schraffiertes Feld umgrenzt.

E.T.ALLEN, W.P.WHITE, F.E.WRIGHT & E.S.LARSEN (1909) wiesen erstmals auf Grund von Experimenten auf eine Mischungslücke im System Enstatit - Diopsid hin. Diese reicht mit den Grenzzusammensetzungen $en_{96}di_4$ und $en_{36}di_{64}$ bis an den Solidus heran. N.L.BOWEN (1914) fand hingegen eine nicht bis an den Solidus reichende Mischungslücke. Diese Auffassung wurde von L.ATLAS (1952) bestätigt. Erst 1964 gelang F.R. BOYD & J.F.SCHAIRER der Nachweis, daß der Solvus bis 1386°C und damit an den Solidus heranreicht.

R.G.SCHWAB & K.H.JABLONSKI (1973) deuteten einen hypothetischen Verlauf der Mischungslücke im Subsolidusbereich des Systems Enstatit - Diopsid nahe der Mg- Seite an. Dieser wurde im folgenden - erstmals unter wählenden Bedingungen - von R.G.SCHWAB & M.SCHWERIN (1975) experimentell bestimmt. Der Nachweis von Entmischungsreaktionen unter -halb 1000°C konnte jedoch nicht mehr geführt werden, da hier die Diffusion der einzelnen Ionen kinetisch bereits zu stark behindert ist. Experimentelle Untersuchungen können also nur in der Nähe der Solidustemperatur durchgeführt werden, wo jedoch die geringste Ausdehnung der Mischungslücke zu erwarten ist.

Die ersten Untersuchungen der im Pyroxentrapez auftretenden Phasen erfolgte im System Enstatit - Diopsid, da dieses experimentell am leichtesten zugänglich ist (Fe^{2+} -frei). Bereits 1851 stellte EBELMEN das für Technik und Keramik wichtige reine MgSiO_3 dar. E.T.ALLEN et al. (1909) stell-

ten am MgSiO_3 - Eckpunkt zwei Modifikationen fest; eine rhombische oberhalb 1365°C und eine monokline darunter. H.HARALDSEN (1930) synthetisierte aus Talk oberhalb 800°C als weitere Pyroxenmodifikation den Protoenstatit, der nach W.R.FOSTER (1951) das Hochtemperaturpolymorphe des MgSiO_3 darstellt. R.G.SCHWAB (1966, 1969) fand nach detaillierten DTA- Untersuchungen das Existenzfeld eines weiteren Enstatitpolymorphen, dem er den Namen Hochklimoenstatit gab. Die Phasenbeziehungen des reinen MgSiO_3 lassen sich nach R.G.SCHWAB (1969) wie folgt darstellen:



Strukturuntersuchungen dieser Phasen führten zu den Raumgruppen $P 2_1/c$ für Tiefklimoenstatit (N.MORIMOTO, 1958) , $Pbca$ für Enstatit (B.E.WARREN & D.J.MODELL, 1930) und $Pbcn$ für Protoenstatit (J.V.SMITH, 1959; R.SADANAGA, F.P.OKAMURA & H.TAKEDA, 1969; B.PERDIKATIS, 1972). Hochklimoenstatit wurde von R.G.SCHWAB & M.SCHWERIN (1975) unter Zugrundelegung einer monoklinen Elementarzelle indiziert. Als wahrscheinliche Raumgruppe wird $P 2_1/c$ angenommen, zumal hier der nach I.KUSHIRO (1967) für diese Pyroxene charakteristische Reflex (231) auftritt.

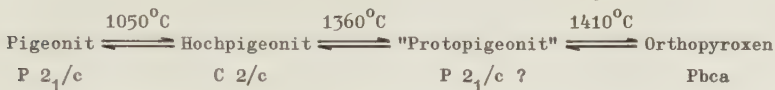
F.R.BOYD & J.F.SCHAIRER (1964) erhielten bei Ca- haltigen Proben nach Abschrecken von Temperaturen oberhalb 1385°C stets Anteile von Enstatit (Orthopyroxen). Dieses von ihnen als "curious phenomena" bezeichnete experimentelle Ergeb-

nis veranlaßte A.J.PEROTTA & D.A.STEPHENSON (1965) zu Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen an Enstatit und seinen Ca-armen Mischgliedern. Die im Bereich von 1000°C bis 1390°C auftretende Pyroxenmodifikation, die bisher noch nicht beschrieben worden war, bezeichneten sie als "high clinoenstatite" und ordneten ihr triklin Symmetrie zu. Diese Phase ist allerdings nicht identisch mit dem Hochklinoenstatit von R.G.SCHWAB (1966, 1969), der nur bei Ca-freien und sehr Ca-armen Proben auftritt.

Eisenfreier Pigeonit wurde bei 1 atm erstmals von H.GÜSS-REGEN (1963) synthetisiert. R.G.SCHWAB (1969) wies darauf hin, daß Pigeonite durch kontinuierlichen Ersatz von Mg^{2+} durch Ca^{2+} aus den Tiefklinoenstatiten hervorgehen, zu denen sie weder in der Optik noch im Röntgendiagramm wesentliche Unterschiede aufweisen. In der Folge zeigten R.G.SCHWAB & K.H.JABLONSKI (1971, 1973), daß im System Enstatit - Diopsid 2 polymorphe Reihen existieren (Enstatite und Pigeonite), die zwischen 8 und 10 Mol% $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ineinander übergehen und unterschiedliche Transformations-schemata aufweisen. Die als "Zwischenphase" bezeichnete Modifikation wurde von R.G.SCHWAB & M.SCHWERIN (1975) als eigenständige Phase erfaßt und in der Raumgruppe $P 2_1/c$ indiziert. Sie erhielt in Analogie zum Hochtemperaturpolymorphen der Enstatitreihe, dem Protoenstatit, den Namen "Protopigeonit".

Pigeonit stellt bei Raumtemperatur bezüglich seiner Poly-

morphie eine stabile, bezüglich der Entmischungsreaktion jedoch eine metastabile Phase dar. Sein Polymorphismus ist nach R.G.SCHWAB & M.SCHWERIN (1975) gekennzeichnet durch die folgenden Transformationen (z.B. für $\text{Mg}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6$):



Die Phasenverhältnisse im System Enstatit - Diopsid sind in Abb. 2 dargestellt.

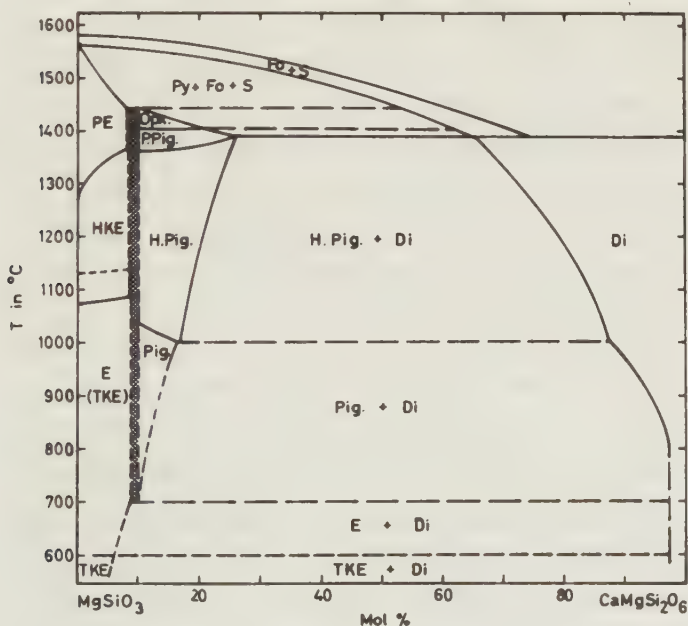


Abb. 2. Das System Enstatit - Diopsid nach R.G.SCHWAB & M. SCHWERIN (1975)

Das zweite petrologisch wichtige Randsystem, neben Enstatit-Diopsid, wird von den Endgliedern Enstatit und Ferrosilit aufgespannt.

In der Natur findet man hier nur Orthopyroxene, wobei das reine Endglied FeSiO_3 bei 1 atm noch nicht beschrieben wurde.

Erst die von N.L.BOWEN & J.F.SCHAIRER (1932) entwickelte Synthesemethode unter Verwendung von Eisentiegeln ließ die experimentelle Untersuchung Fe^{2+} -haltiger Pyroxenphasen ohne Gefahr eintretender Oxidation zu. Nach N.L.BOWEN & J.F.SCHAIRER (1935) existiert oberhalb des Orthopyroxens eine monokline Form bei Temperaturen über 1000°C . Dieser Übergang von Ortho- zu Klinopyroxen wurde unter Erhitzen natürlicher Orthopyroxene erhalten. Eine Umkehr dieser Reaktion von Klino- zu Orthopyroxen konnte dagegen nicht beobachtet werden.

In der Folge wurden zahlreiche Detailuntersuchungen in diesem System durchgeführt (H.S.YODER, C.E.TILLEY & J.F.SCHAIRER, 1963 und 1964; D.H.LINDSLEY, I.D.MACGREGOR & B.T.C.DAVIS, 1964; D.H.LINDSLEY, 1965; S.GHOSE, 1965; C.W.BURNHAM, 1965 und 1966; J.R.SMYTH, 1969). In einer Stabilitätsstudie von Ferrosilit beschreiben D.H.LINDSLEY et al. (1964) das Vorkommen von 3 Polymorphen, die sie von hohen Drucken abschreckten, nämlich

- (1) eine orthorhombische Phase der Raumgruppe $Pbca$ (Orthoferrosilit)

- (2) eine monokline (Klinoferrosilit) mit der Pigeonit -
Raumgruppe $P 2_1/c$ und
- (3) eine pyroxenähnliche Form (Ferrosilit III).

Nach D.H.LINDSLEY (1965) sind alle Polymorphen dieser Zusammensetzung nur bei hohen Drucken stabil. Genaue Einkristalluntersuchungen von Orthoferrosilit und Klinoferrosilit wurden von C.W.BURNHAM (1965) durchgeführt. Danach sind beide Phasen isostrukturell mit ihren Mg- Analogen, und beide enthalten kristallographisch unterscheidbare Silikatketten. Ferrosilit III besitzt Pyroxenoidstruktur und kristallisiert in der Raumgruppe $P \bar{1}$.

Die letzte umfassende Untersuchung dieses Systems stammt von R.G.SCHWAB (1969) unter Benutzung der von ihm entwickelten sog. Puffermethode (1967). Im Mg- reichen Teil des Systems Enstatit - Ferrosilit (bis ca. 12 Mol% $FeSiO_3$) erhält man als Syntheseprodukt bei Raumtemperatur nur Tiefklimoenstatit, der beim Aufheizen die polymorphen Transformationen

Tiefklimoenstatit $\rightleftharpoons$ Hochklimoenstatit $\rightleftharpoons$ Protoenstatit durchläuft. Die Transformationstemperaturen steigen mit zunehmendem Eisengehalt. Gleichzeitig verliert im Tieftemperaturbereich das Feld des Tiefklimoenstatits an Ausdehnung.

Die zwischen ca. 12 Mol% bis etwa 29 Mol% $FeSiO_3$ gebildeten Orthopyroxene zeigen hingegen im gesamten Temperaturbereich, selbst im Gleichgewicht mit Schmelze, keinerlei

polymorphe Phasentransformationen ("Orthopyroxen-Maximum"). Bei höheren Eisengehalten kann Orthopyroxen knapp unterhalb des Solidus nicht mehr synthetisiert werden. Man erhält die rhombische Phase nur noch bei langsamer Abkühlung. Schnelles Abkühlen oder Abschrecken führt hingegen zu Tiefklinopyroxenen. Daraus folgert R.G.SCHWAB (1969), daß die Felder von Orthopyroxen und Tiefklinopyroxen von einem bis dahin noch unbekannten Hochtemperaturpolymorphen überlagert sind, welches monokline Symmetrie aufweisen sollte.

Höchstdruckversuche von G.M.BROWN (1967) an Ca-haltigen eisenreichen natürlichen Orthopyroxenen unterstützen diese Hypothese, wonach oberhalb der rhombischen Phase das Stabilitätsfeld eines weiteren Polymorphen liegt, da steigen der Druck das Stabilitätsfeld des Orthopyroxens nach höheren Temperaturen verschiebt. J.R.SMYTH (1969) bestätigt ebenfalls diese Auffassung. Bei Hochtemperatur-Einkristall-Röntgenaufnahmen eines natürlichen eisenreichen Orthopyroxens ($\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{Si}_2\text{O}_6$) erhielt er 2 strukturelle Änderungen. Die rhombische Ausgangsphase (Hypersthen, Pbc_a) wandelt sich nach längerem Tempern bei $1050 \pm 25^\circ\text{C}$ in eine nach (100) verzwillingte monokline Form (C 2/c) unter Reorientierung der kristallographischen Achsen um. Nach Abkühlung unter 700°C wandelt sich dieser Hochklinohypersthen rasch in Tiefklinohypersthen der Raumgruppe P 2₁/c um. Bei erneutem Aufheizen erscheint oberhalb 800°C nur noch die nicht abschreckbare Hochtemperaturphase. Eine Darstellung der Verhältnisse im System Enstatit - Ferrosilit

gibt Abb. 3.

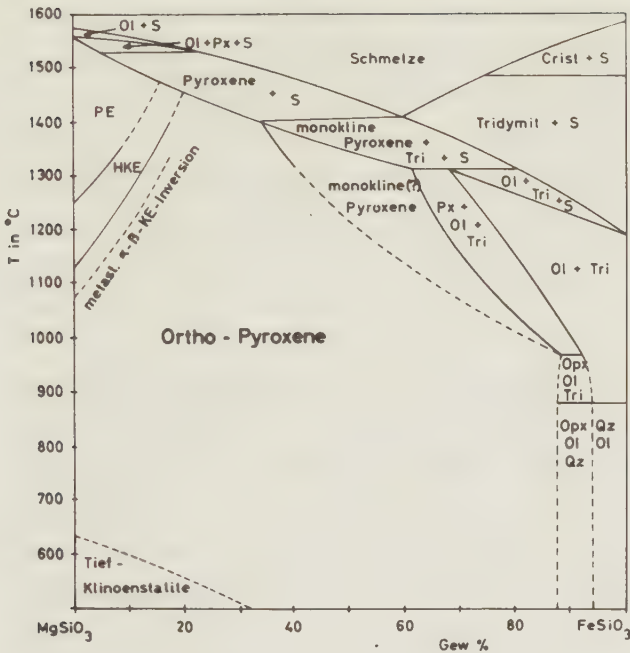


Abb. 3. Das System Enstatit - Ferrosilit nach R.G.SCHWAB (1969)

Baut man, ausgehend von den Mg,Fe- Metasilikaten, zunehmend Calcium in die Pyroxenstruktur ein, so erhält man nach den Orthopyroxenen (Pbca) die monoklinen Pigeonite (P 2₁/c) und schließlich die augitischen bzw. diopsidischen Pyroxene der Raumgruppe C 2/c.

H.KUNO (1966) stellte in seinen petrographischen Untersu-

chungen fest, daß natürliche Orthopyroxene nie mehr als max. 5 Mol% CaSiO_3 enthalten, während die begleitenden Pigeonite zwischen 5 und 15 Mol% CaSiO_3 aufnehmen. Bei höheren Wollastonitgehalten kommt es zu einem kontinuierlichen Übergang von Pigeonit in Augit. Daraus kann man schließen, daß zwischen pigeonitischen und diopsidischen Pyroxenen eine relativ große Mischungslücke bei tiefen Temperaturen existiert, die sich bei Temperaturen in der Nähe des Solidus schließt.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit waren, neben der noch ausstehenden Bestimmung des Dichteverlaufs der einzelnen MgSiO_3 - Polymorphen, die Festlegung des Stabilitätsfeldes des von R.G.SCHWAB (1969) und J.R.SMYTH (1969) beschriebenen Hochklinohypersthens, zumal erstmals direkte physikalisch-chemische Meßmethoden unter definierten Sauerstoffpartialdrücken wie DTA und Hochtemperatur-Röntgen zur Verfügung standen. Ferner erschien es notwendig, die hier auftretende Hoch-Tief- Umwandlung ($\text{C } 2/c \rightarrow \text{P } 2_1/c$) unter wählenden Bedingungen festzulegen.

Ziel dieser Arbeit war es weiterhin, die Polymorphie der im Pyroxentrapez auftretenden Phasen zu klären und das Stabilitätsfeld des von R.G.SCHWAB & K.H.JABLONSKI (1971, 1973) beschriebenen und von R.G.SCHWAB & M.SCHWERIN (1975) untersuchten "Protopigeonits" in das Trapezinnere hineinzuverfolgen. Dabei sollte gleichzeitig die Phasengrenze zwischen den polymorphen Reihen der Ca- armen Tiefklimoenstatite und

Tiefklinohypersthene und der Ca- reicheren Pigeonite mit zunehmendem Eisengehalt bestimmt werden.

Weitere Aufschlüsse über die Pyroxenkristallisation wurden neben der Polymorphie von den Entmischungserscheinungen Ca,Mg,Fe- haltiger Phasen erwartet. Hierbei wurden besonders Entmischungsreaktionen an der Obergrenze des Solvus verfolgt, da nur hier befriedigende Reaktionszeiten gegeben sind. Abb. 4 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit untersuchten synthetischen Pyroxene.

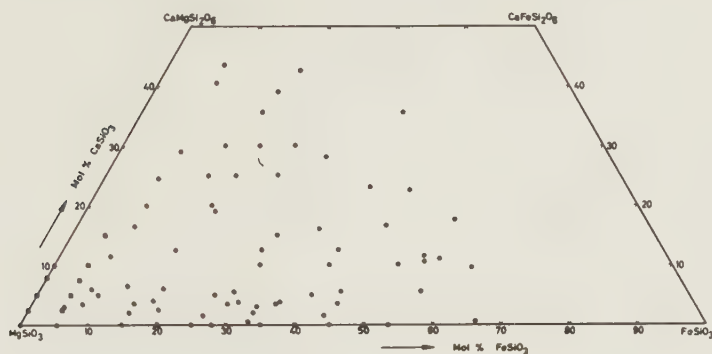


Abb. 4. Zusammensetzungen der in vorliegender Arbeit untersuchten synthetischen Pyroxene.

II. Phasenbeziehungen in den Randsystemen des Pyroxen- trapezes

1. Das System Enstatit - Diopsid: Hochtemperatur-Röntgen- untersuchungen an Enstatit

Wie schon R.G.SCHWAB (1969) und R.G.SCHWAB & K.H.JABLONSKI (1971, 1973) zeigten, wird der Polymorphismus der Enstatite im System MgSiO_3 - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ zwischen 8 und 10 Mol % Diopsid von dem der Pigeonite abgelöst. Dies äußert sich mikroskopisch in einem Drehen der optischen Achsenebene von $\perp$ (010) auf (010). Da die Phasenverhältnisse in diesem System nach R.G.SCHWAB & M.SCHWERIN (1975) als geklärt gelten können, wurde in vorliegender Arbeit der bisher noch nicht untersuchte Dichteverlauf aller Enstatit- Polymorphen in Abhängigkeit von der Temperatur unter wählenden Bedingungen bestimmt.

Zu diesem Zweck wurden mehrere Tiefklimoenstatite aus äquimolaren Mengen von MgO und SiO_2 (Merck, p.a.) bei 1520°C und 1 atm in 3 bis 5 Tagen synthetisiert. Ein hydrothermal hergestellter Orthoenstatit wurde freundlicherweise von Prof. Seifert (1972) zur Verfügung gestellt. Die mit DTA festgestellten Umwandlungstemperaturen liegen bei 1080°C für die Transformation Tiefklimoenstatit $\rightleftharpoons$ Hochklimoenstatit und 1260°C für Hochklimoenstatit $\rightleftharpoons$ Protoenstatit und stimmen somit im Rahmen der Fehlergrenzen mit den Ergebnissen von R.G.SCHWAB (1969) überein.

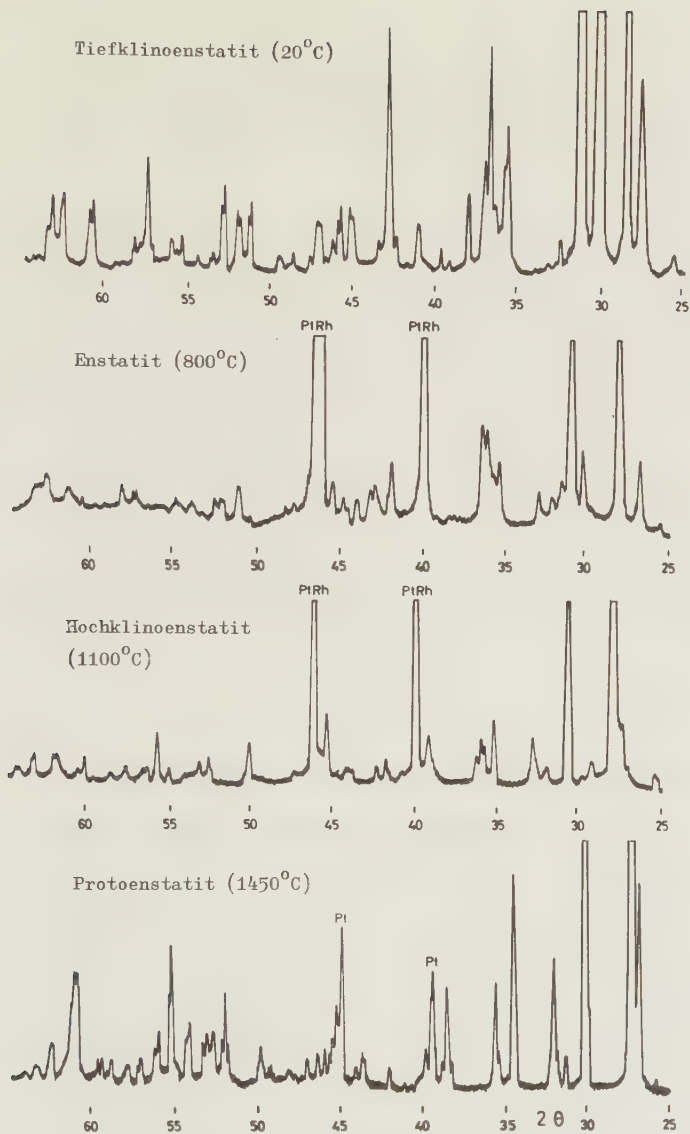


Abb. 5. Pulverdiffraktometerdiagramme ($\text{CuK}\alpha$) von TKE (20°C), Enstatit (800°C), HKE (1100°C) und PE (1450°C) - Zusammensetzung: MgSiO_3

Die Röntgendiagramme dieser polymorphen Reihe sind in Abb. 5 dargestellt. Man erkennt, besonders im niedrigen Winkelbereich, charakteristische Unterschiede zwischen Hochklimoenstatit und Protoenstatit.

Aus den bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Röntgendiagrammen (20° - 1475°C) wurden die Gitterkonstanten, Volumina und spez. Dichten der einzelnen Polymorphen berechnet (Tab. 1). Einen Vergleich dieser Werte mit Daten anderer Autoren enthält Tab. 2. Aus den gewonnenen Werten lassen sich die Verhältnisse an den jeweiligen Umwandlungspunkten bestimmen. Auf Grund der hier angenommenen und durch Experimente gestützten Linearität der Elementarzellenvergrößerung konnte für die Berechnungen eine Geradengleichung der Form $y = a + bx$ (Kalkulationen mit WANG 600 series) verwendet werden. Für die Umwandlungspunkte ergeben sich somit die in Tab. 3 dargestellten Verhältnisse.

Der Volumensprung $\Delta V/V$ bei der Transformation von Tiefklimoenstatit in Hochklimoenstatit beträgt demnach 1.8(1)%, der von Enstatit in Hochklimoenstatit 2.2(1)% und der von Hochklimoenstatit in Protoenstatit nur noch 0.25(11)%. Dieser Effekt ist fast nicht mehr meßbar und liegt in der Größenordnung der doppelten Standardabweichung.

Betrachtet man in Abb. 6 und 7 den Dichte- und Volumenverlauf von Enstatit und Tiefklimoenstatit mit steigender Temperatur, so stellt man fest, daß Tiefklimoenstatit bis ca. 230°C eine größere Dichte aufweist als Enstatit. Ober-

Tab. 1. Gitterkonstanten, Volumina und Dichten der MgSiO_3 -Polymorphen

Phase	T in °C	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	β (°)	V_0 (Å ³)	ρ (g/cm ³)
PKE	1200	9.605(1)	8.874(1)	5.111(1)	108.82(2)	416.5(2)	3.220(2)
	1000	9.600(4)	8.880(2)	5.208(5)	108.61(5)	424.1(7)	3.160(6)
	800	9.683(4)	8.900(5)	5.218(5)	108.75(4)	426.5(7)	3.130(5)
	600	9.600(4)	8.918(2)	5.211(2)	108.60(5)	422.4(5)	3.110(4)
Phestatit	1200	18.222(1)	8.818(1)	5.177(1)		831.9(2)	3.220(1)
	1000	18.277(2)	8.858(1)	5.100(1)		841.6(5)	3.168(1)
	800	18.287(3)	8.857(2)	5.208(1)		866.5(4)	3.137(2)
	600	18.228(2)	8.909(1)	5.224(1)		853.0(4)	3.130(2)
HRP	1100	9.996(5)	8.870(1)	5.815(1)	111.51(2)	488.7(5)	3.050(1)
	1000	9.997(5)	8.891(2)	5.810(2)	111.50(2)	490.0(4)	3.031(3)
	800	10.002(2)	8.901(1)	5.825(1)	111.50(2)	490.0(5)	3.020(2)
	600						
Pp	1500	9.805(2)	8.804(2)	5.850(1)		448.0(5)	3.009(2)
	1400	9.816(2)	8.904(1)	5.856(1)		444.3(2)	3.007(2)
	1200	9.825(5)	8.910(5)	5.850(2)		447.4(5)	3.005(4)
	1000						

Standardabweichungen in ()

Tab. 2. Gitterkonstanten, Volumina und Dichten der MgSiO_3 - Polymorphen anderer Autoren

Phase	T in °C	Raum- gruppe	a_o (Å)	b_o (Å)	c_o (Å)	β (°)	V_o (Å ³)	ρ (g/cm ³)
TKE ^a	RT	P 2 ₁ /c	9.590	8.812	5.159	108.15	414.3	
TKE ^b	RT	P 2 ₁ /c	9.6065(11)	8.8146(7)	5.1688(6)	108.335(9)	415.46(9)	3.210
Enst. ^a	RT	Pbca	18.223	8.815	5.169		830.4	
Enst. ^b	RT	Pbca	18.2249(13)	8.8149(8)	5.1746(8)		831.3(14)	3.208
Enst. ^c	RT	Pbca	18.217(9)	8.816(5)	5.180(5)			
PE ^d	RT	Pbcn	9.252(2)	8.740(1)	5.316(1)		429.9(1)	
PE ^e	1100	Pbcn	9.34(2)	8.79(2)	5.36(2)			
PE ^f	RT	Pc od. P 2/c	9.51(8)	8.71(0)	5.28(5)	74		
PE ^g	1100	P2 ₁ cn	9.304(4)	8.902(4)	5.351(3)			

a TURNOK, LINDSLEY & GROVER (1973) - MgSiO_3 syn.

b STEPHENSON, SCLAR & SMITH (1966) - MgSiO_3 bei 75 kb, 700°C, 2h (TKE) u. 62 kb, 930°C, 3h (Enst.)

c POLLACK & RUBLE (1964) - natürlicher Pyroxen von Bishopville, 100% MgSiO_3

d SMITH (1959) - reines MgSiO_3 Glas

e SADANAGA, OKAMURA & TAKEDA (1969) - MgSiO_3 syn. ($3\text{SiO}_2 + 2\text{MgO} + 2\text{B}_2\text{O}_3$), 1350°C, 2 Tage

f LINDEMANN & WÖGERBAUER (1974) - natürlicher Talk

g SMYTH (1971) - natürlicher Enstatit aus dem Meteorit von Norton County, Kansas

Tab. 3. Berechnete Gitterkonstanten, Volumina und Dichten von MgSiO_3 an seinen jeweiligen Transformationspunkten

Phase	T in °C	a_o (Å)	b_o (Å)	c_o (Å)	β (°)	V_o (Å ³)	ρ (g/cm ³)
TKE	1080	9.710(5)	8.932(3)	5.227(3)	108.78(4)	429.2(7)	3.105(3)
HKE	1080	9.991(4)	8.858(1)	5.310(1)	111.52(1)*	437.2(3)	3.049(2)
Enst.	1130	18.352(3)	8.926(1)	5.235(1)	90	857.5(5)	3.109(2)
HKE	1130	9.994(3)	8.871(1)	5.313(1)	111.51(1)*	438.3(4)	3.042(2)
HKE	1260	10.002(2)	8.903(1)	5.323(1)	111.50(1)*	441.0(3)	3.023(2)
PE	1260	9.296(1)	8.886(1)	5.352(1)	90	442.1(2)	3.015(1)

* graphisch bestimmt

halb von 230°C kehren sich die Verhältnisse um; hier ist Enstatit die dichtere Phase. Dies stimmt innerhalb der graphischen Bestimmungsgenauigkeit mit den Daten von J.F. SARVER & F.A.HUMMEL (1962) überein, die für die von ihnen gemessene Dichteumkehr eine Temperatur von 200°C angeben.

Diese experimentellen Ergebnisse bestätigen die Aussage von Hochdruckversuchen, wonach Tiefklimoenstatit im Bereich niedriger Temperaturen mit zunehmendem Druck die begünstigtere Phase wird.

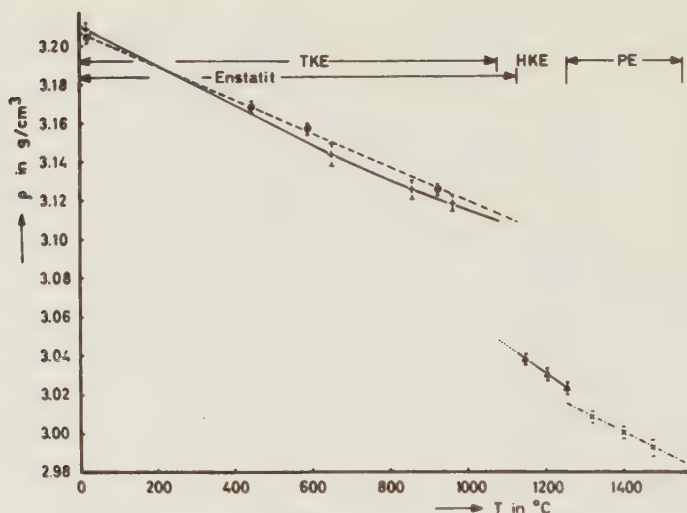


Abb. 6. Dichteabnahme der Enstatitpolymorphen mit steigender Temperatur

Wie Abb. 7 zeigt, nimmt die thermische Ausdehnung aller Enstatitpolymorphen mit steigender Temperatur zu. Während

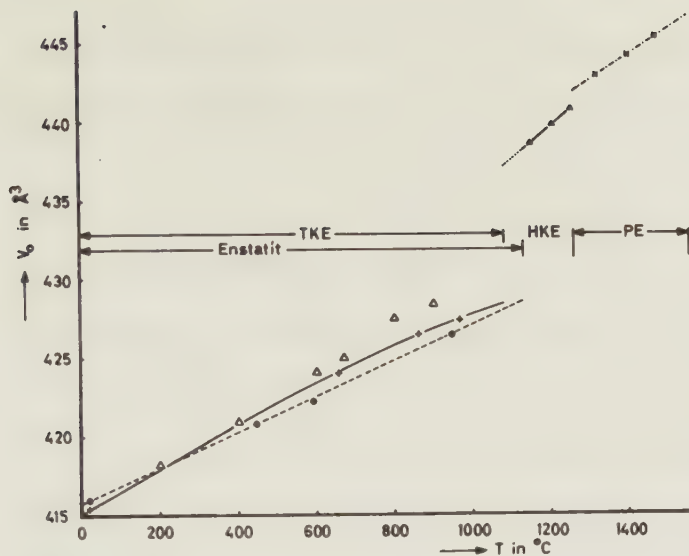


Abb. 7. Volumenzunahme der Enstatitpolymorphen mit steigender Temperatur. Δ = Werte von J.F. SARVER & F.A.
HUMMEL (1962)

das Volumen von Enstatit, Hochklimoenstatit und Protoenstatit annähernd linear ansteigt, stellt man für Tiefklimoenstatit oberhalb 700 $^{\circ}\text{C}$ eine leichte Abflachung fest. Nach Abb. 7 ergibt sich aus den Steigungen für die Größe der thermischen Ausdehnung der einzelnen polymorphen Phasen die Reihenfolge:

Hochklimoenstatit > Protoenstatit > Tiefklimoenstatit > Enstatit

Die Kenntnis der Strukturen der einzelnen Polymorphen ist Voraussetzung für die Ableitung der Transformationsmecha-

nismen. Die von N.MORIMOTO, D.E.APPLEMAN & H.T.EVANS (1960) an einem verzwilligten Kristall bestimmte Struktur von Tiefkloenstatit enthält 2 kristallographisch unterschiedliche SiO_4 - Ketten, wobei die Mg^{2+} - Ionen auf die Plätze M(1) und M(2) verteilt sind. Die Raumgruppe ist $P 2_1/c$.

Über die Struktur des Hochkloenstatits liegen bisher noch keine Einkristalluntersuchungen vor. Die von J.V.SMITH (1969) als Hochkloenstatit angesehene Ca- haltige Phase $(\text{Mg}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{SiO}_3$ mit der Raumgruppe $C 2/c$ ist nach den Ergebnissen von R.G.SCHWAB & K.H.JABLONSKI (1971, 1973) als Hochpigeonit anzusprechen, da im System Enstatit - Diopsid der Polymorphismus der Tiefkloenstatite ab ca. 8 Mol% Diopsid von der polymorphen Reihe der Pigeonite abgelöst wird. Dies konnte von R.G.SCHWAB & M.SCHWERIN (1975) durch Vergleich der Gitterkonstanten (Tab. 4) bestätigt werden.

Tab. 4. Gitterkonstanten von Hochkloenstatit und Hochpigeonit

	J.V.SMITH (1969) $\text{Mg}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6$ 1100°C; HKE?	R.G.SCHWAB & M.SCHWERIN (1975)	
		$\text{Mg}_{1.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Si}_2\text{O}_6$ 1350°C; HPig	MgSiO_3 1190°C; HKE
$a_o (\text{\AA})$	9.864	9.882(6)	9.995(1)
$b_o (\text{\AA})$	8.954	9.005(4)	8.877(1)
$c_o (\text{\AA})$	5.333	5.339(4)	5.306(1)
$\beta (^{\circ})$	110.03	110.08(6)	111.42(1)

Protoenstatit, der in der Raumgruppe Pbcn kristallisiert (H.HARALDSEN, 1930; L.ATLAS, 1952; J.V.SMITH, 1959 und 1969; J.R.SMYTH, 1971), besitzt im Gegensatz zu den monoklinen Phasen voll gestreckte SiO_4 - Ketten.

Nach N.MORIMOTO (1958) und J.R.SMYTH (1974) sind die Inversionen zwischen Klinto-, Ortho- und Protoenstatit zum Teil rekonstruktiv. Bei den Phasentransformationen bleiben die kristallographischen Richtungen der a^* -, b- und c-Achsen gleich. Daraus folgert J.R.SMYTH (1974), daß Mg - O Bindungen, aber nicht notwendigerweise Si - O Bindungen aufgebrochen werden. Der einfachste Transformationsmechanismus besteht darin, daß Lagen der Tetraederketten übereinandergleiten und damit Mg - O Bindungen geöffnet werden. Minimale Bewegungen erhält man durch relative Verschiebung der Ketten parallel zu c. Da die Pyroxenstrukturen nicht spiegelsymmetrisch aufgebaut sind, sind die Richtungen der relativen Bewegungen entlang c einander nicht äquivalent. Die beiden Mechanismen, die zum einen von W.L.BROWN, N. MORIMOTO & J.V.SMITH (1961) - Symbol B - und zum anderen von R.SADANAGA, F.P.OKAMURA & H.TAKEDA (1969) - Symbol S - und unabhängig davon von R.S.COE (1970) vorgeschlagen wurden, unterscheiden sich hauptsächlich in der Richtung der relativen Bewegung der Tetraederketten entlang c (Abb. 8).

Eine Anwendung dieser Transformationsmechanismen auf den Übergang von Tiefklinoenstatit in Hochklinoenstatit, deren Gültigkeit allerdings erst eine Strukturbestimmung von

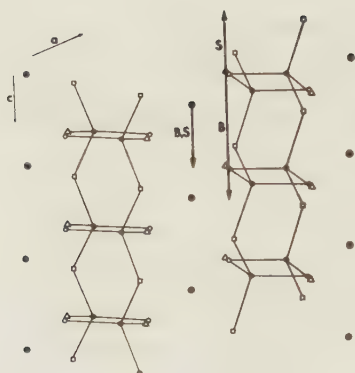


Abb. 8. b- Achsenprojektion
der Struktur von
Tiefklimoenstatit
nach J.R.SMYTH (1974)

Hochklimoenstatit bestätigen kann, bedeutet unter Berücksichtigung der experimentellen Daten, daß sich eine Tetraederkette unter leichter Streckung relativ zur anderen Kette bewegt. Damit verbunden wäre eine gleichzeitige Verschiebung der M- Kationen in die gleiche Richtung wie die Silikatkette und eine Vergrößerung des Winkels β zwischen a und c .

2. Das System Enstatit - Ferrosilit

Zur Beschreibung der im Pyroxentrapez auftretenden Phasen ist neben dem bereits diskutierten und experimentell am leichtesten zugänglichen System Enstatit - Diopsid auch die Kenntnis des Systems Enstatit - Ferrosilit notwendig. Aus der Kombination beider Randsysteme lassen sich wichtige Folgerungen für die natürliche Pyroxenkristallisation ableiten. Bei der Untersuchung treten allerdings größere ex-

perimentelle Schwierigkeiten auf (Vermeidung einer Oxidation der Phasen; variable $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse), die erst von N.L.BOWEN & J.F.SCHAIRER (1932) überwunden wurden. Diese Autoren synthetisierten ihre Proben in Eisentiegeln in einem Stickstoffstrom, wobei der Tiegel die eingesetzte Substanz "pufferte".

Zahlreiche Autoren beschäftigten sich in der Folge mit Detailfragen, besonders aus dem eisenreichen Teil des Systems (H.S.YODER, C.E.TILLEY & J.F.SCHAIRER, 1963 und 1964; D.H.LINDSLEY, I.D.MACGREGOR & B.T.C.DAVIS, 1964; D.H.LINDSLEY, 1965; S.GHOSE, 1965; C.W.BURNHAM, 1965 und 1966; J.R.SMYTH, 1969 und 1974). Eine umfassende Diskussion der Verhältnisse im System MgSiO_3 - FeSiO_3 wurde von R.G.SCHWAB (1969) gegeben. Danach ist bei Raumtemperatur auf Grund der Synthesen zwischen 3 Bereichen zu unterscheiden:

- (1) Auftreten von Tiefklimoenstatiten bis zu 12 Mol% FeSiO_3 .

Diese zeigen bei Temperaturerhöhung die schon beim reinen MgSiO_3 beschriebenen polymorphen Phasentransformationen Tiefklimoenstatit $\rightleftharpoons$ Hochklimoenstatit $\rightleftharpoons$ Protoenstatit, wobei die Transformationstemperaturen mit zunehmendem Eisengehalt ansteigen. Diese Tiefklimoenstatite werden abgelöst durch

- (2) Orthopyroxene im Bereich von 12 - 29 Mol% FeSiO_3 ("Orthopyroxen-Maximum"), die keinerlei polymorphe Phasentransformationen selbst im Gleichgewicht mit Schmelze durchlaufen, und darauf folgend

(3) Orthopyroxene (nur bei langsamer Abkühlung) oder Tiefklinopyroxene (schnelles Abkühlen) bei noch höheren Ferrosilit- Gehalten.

Aus (3) schloß R.G.SCHWAB (1969), daß das Feld des Hypersthens von dem eines monoklinen Hochtemperaturpolymorphen überlagert sein sollte. Auf Grund von Abschreckversuchen wurden zwei Transformationspunkte bestimmt (1240°C bei 40 Gew% FeSiO_3 und 1160°C bei 50 Gew% FeSiO_3).

J.R.SMYTH (1969) stellte an einem natürlichen Orthopyroxen ($\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{SiO}_3$) fest, daß sich dieser rhombische Hypersthen (Pbca) nach längerem Tempern bei $1050 \pm 25^{\circ}\text{C}$ in eine nach (100) verzwillingte monokline Form (C 2/c) umwandelt, die ihrerseits unterhalb 700°C in einen Tiefklinopyroxen der Raumgruppe P $2_1/c$ übergeht. Die Strukturen und Gitterkonstanten dieses Tief- und Hochklinopyroxens wurden im folgenden von J.R.SMYTH & C.W.BURNHAM (1972) bestimmt (Tab. 5; Abb. 9 und 10).

Tab. 5. Gitterkonstanten und Raumgruppen der 3 polymorphen Phasen von $(\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{0.7})\text{SiO}_3$: Orthopyroxen nach J. R.SMYTH (1969), Tief- und Hochklinohypersthen nach J.R.SMYTH & C.W.BURNHAM (1972).

Phase	T in $^{\circ}\text{C}$	Raumgruppe	$a_o(\text{\AA})$	$b_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$
Opx	25	Pbca	18.27(2)	8.98(1)	5.24(1)	90
TKH	25	P $2_1/c$	9.696(3)	8.994(3)	5.228(3)	108.60(2)
HKH	900	C 2/c	9.869(3)	9.059(3)	5.334(2)	109.91(2)

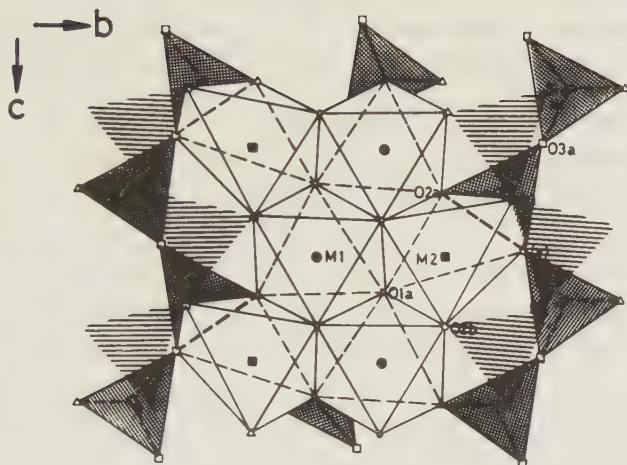


Abb. 9. Die Struktur von Tiefklinohypersthen nach J.R.
SMYTH & C.W.BURNHAM (1972)

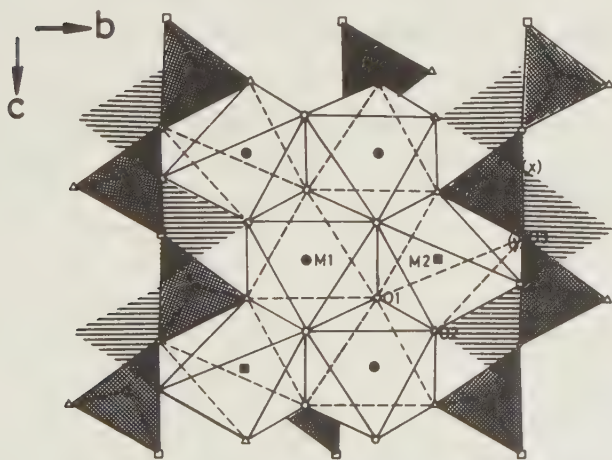


Abb. 10. Die Struktur von Hochklinohypersthen nach J.R.
SMYTH & C.W.BURNHAM (1972)

Oberhalb der Umwandlungstemperatur von Tiefklinohypersthen in Hochklinohypersthen ist die Silikatkette fast völlig gestreckt. Diese Strukturänderung scheint mit einer starken Expansion der M(1) und M(2) Koordinationspolyeder verbunden zu sein, die gleichzeitig zu keiner oder nur schwacher Kontraktion der SiO_4 -Polyeder führt.

Ein Vergleich der beiden Strukturen aus Abb. 9 und 10 zeigt, daß bei hoher Temperatur das M(2) Koordinationspolyeder nicht die gleichen 6 Sauerstoffe beinhaltet wie bei Raumtemperatur. Das M(2) Kation ist in der primitiven Struktur mit den O3 Atomen (x) und (y) koordiniert, im C-zentrierten Fall jedoch mit (y) und (z).

Da aus dem System Enstatit - Ferrosilit bisher nur wenige Arbeiten unter wählenden Bedingungen vorliegen (J.R.SMYTH, 1969; J.R.SMYTH & C.W.BURNHAM, 1972), erschien es sinnvoll, mit DTA- und Röntgenmethoden unter definierten Sauerstoffpartialdrücken das im Bereich von 30 bis 85 Mol% FeSiO_3 auftretende Hochtemperaturpolymorphe in seinen Umwandlungstemperaturen festzulegen.

3. Eigene Untersuchungen

3.1. Synthesen

Alle Mg,Fe- Pyroxene wurden aus stöchiometrischen Mischungen von MgO , Fe_2O_3 und SiO_2 knapp unterhalb der Solidustemperaturen ($1410^\circ - 1120^\circ\text{C}$) synthetisiert. Die Einstel-

lung der erforderlichen p_{O_2} - Bedingungen erfolgte nach der von R.G.SCHWAB (1967) beschriebenen sog. Puffermethode mit Hilfe des Fe/FeO- Puffers. Um die Diffusion von Eisen in den Pt- Probenbehälter möglichst gering zu halten, wurden die Synthesen in vorher mit Eisen gesättigten Tiegeln durchgeführt. Oberhalb ca. 65 Mol% $FeSiO_3$ trat in der Synthese bei 1 atm jedoch zunehmend Zersetzung in Pyroxen , Olivin und Tridymit ein.

3.2. Differentialthermoanalyse

Das Vorliegen des Stabilitätsfeldes eines C 2/c Hochklinopyroxens, der sich bei Abkühlung in einen Tiefklinopyroxen der Raumgruppe P 2₁/c umwandelt (J.R.SMYTH, 1969), ließ es sinnvoll erscheinen, diese Hoch-Tief- Umwandlung über den gesamten, von R.G.SCHWAB (1969) extrapolierten Bereich von 30 bis ca. 85 Mol% $FeSiO_3$ zu verfolgen.

Da eisenhaltige Proben an Luft nur bis zu ca. 5 Mol% $FeSiO_3$ ohne Gefahr einer Oxidation untersucht werden können, war der Aufbau einer unter Schutzgas arbeitenden Apparatur erforderlich. Für die DTA- Untersuchungen stand ein DuPont Thermal Analyzer Serie 990 mit der 1600°C Zelle zur Verfügung.

Dieser DTA- Apparatur wurde ein Silitrohrföfen vorgeschaltet, in den ein mit Al_2O_3 - Keramik gefülltes Quarzglasrohr eingebracht wurde. Dieses sollte eine innige Vermischung

des H_2/N_2 - Stroms (0.03 l/h) gewährleisten. Zum Abfangen des dabei entstehenden Wassers wurde dem Ofen ein mit Silicagel gefüllter Trockenturm nachgeschaltet. Die Einstellung des Gas- Mischungsverhältnisses erfolgte über zwei getrennte, mit Parafinöl gefüllte Blasenztähler. Der Überdruck im Gesamtsystem wurde gerade so groß gewählt, daß bei einem hinter dem DTA- Ofen befindlichen Zähler nur wenige Blasen pro Minute austraten. Damit wurde gleichzeitig eine Meß - verfälschung der DTA- Signale durch "up-flow" im Ofen vermieden. Der Gesamtaufbau der unter Schutzgas betriebenen DTA- Apparatur ist schematisch in Abb. 11 dargestellt.

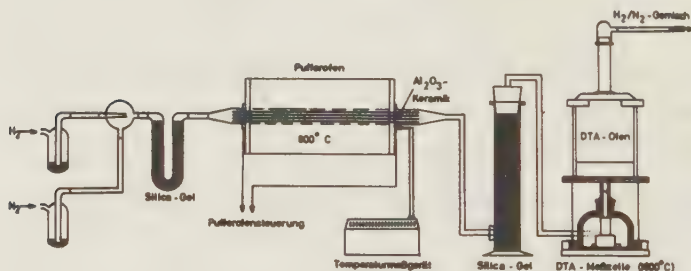


Abb. 11. Schematischer Aufbau der mit Schutzgas (H_2/N_2) betriebenen DTA

Sowohl die Probe als auch die Inertsubstanz (Al_2O_3) wurden in extra gefertigte dichte Pt- Einsätze gefüllt und diese in die großen Pt- Becher eingesetzt, um im Fall eintretender Schmelze ein Verbacken der Probensubstanz mit dem Thermoelement zu verhindern. Die Substanzeinwaage betrug bei allen Versuchen zwischen 60 und 90 mg.

Heizt man nun einen rhombischen Pyroxen der Zusammensetzung $\text{Mg}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Si}_2\text{O}_6$ mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ auf, so erhält man bei 1350°C einen sehr breiten endothermen Transformationspeak. Bei Abkühlung stellt man einen kleinen exothermen Effekt bei 925°C fest. Die mikroskopische Betrachtung zeigt bei RT neben etwas Erz deutlich große monokline Pyroxene mit un-
 dulöser Auslöschung. $\text{Mg}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_2\text{O}_6$ zeigt beim Aufheizen einen schwachen endothermen Effekt bei 1285°C und beim Abkühlen einen exothermen Peak bei 900°C .

Der jeweils erste Effekt entspricht dem von J.R.SMYTH (1969) beschriebenen Übergang des rhombischen Pyroxens (Pbca) in die monokline Hochtemperaturphase (C 2/c), der zweite dem Hoch-Tief- Übergang C 2/c $\rightarrow$ P 2₁/c. Bei erneutem Aufheizen erhält man nur noch einen DTA- Peak, entsprechend der Umwandlung P 2₁/c $\rightarrow$ C 2/c.

Bei monoklinen Ausgangsphasen mit FeSiO_3 - Gehalten > 30 Mol% zeigt sich ebenfalls nur ein reversibler Effekt, der derselben Raumgruppenänderung zuzuordnen ist. Tab. 6 enthält die Umwandlungstemperaturen der untersuchten rhombischen und monoklinen Ca- freien Pyroxene.

Diese Temperaturen gelten allerdings nur für ausschließ-
 lich Fe^{2+} - enthaltende Phasen. Fe^{3+} - Bildung durch Oxidation führt zu Mg- reicheren Phasen, deren Umwandlungstemperaturen dann höher liegen (vgl. Abb. 12).

Tab. 6. Transformationstemperaturen Ca-freier rhombischer und monokliner Pyroxene mit FeSiO_3 - Gehalten ≥ 35 Mol%

Ausgangsprodukt	Raumgruppe Ausgangsprodukt	T_U in $^{\circ}\text{C}$		Raumgruppe Endprodukt
		auf	ab	
$\text{Mg}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_2\text{O}_6$	Pbca	1285	900	P $2_1/c$
$\text{Mg}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Si}_2\text{O}_6$	Pbca	1350	925	P $2_1/c$
$\text{Mg}_{1.0}\text{Fe}_{1.0}\text{Si}_2\text{O}_6$	P $2_1/c$	890	880	P $2_1/c$
$\text{Mg}_{0.93}\text{Fe}_{1.07}\text{Si}_2\text{O}_6$	P $2_1/c$	860	850	P $2_1/c$
$\text{Mg}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Si}_2\text{O}_6$	P $2_1/c$	920	915	P $2_1/c$

3.3. Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen

Das bereits von R.G.SCHWAB & F.ZIAIFANNI (1973) beschriebene Hochtemperatur-Röntgendiffraktometer mit einer Maximaltemperatur von 1600°C wurde ähnlich ausgebaut wie die vorhergehend beschriebene DTA- Apparatur. Damit wurden Pyroxenuntersuchungen unter wählenden Bedingungen ermöglicht, ohne daß es zu Oxidationserscheinungen kam.

Hochtemperatur-Röntgendiffraktometeraufnahmen rhombischer Pyroxene mit FeSiO_3 - Gehalten ≥ 35 Mol% zeigen in Analogie zu ihren entsprechenden DTA- Aufnahmen die Umwandlungen $\text{Pbca} \rightarrow \text{C } 2/c$ beim Aufheizen und $\text{C } 2/c \rightarrow \text{P } 2_1/c$ beim Abkühlen. Bei eisenreichen monoklinen Pyroxenen (vgl. Tab.6) findet man erwartungsgemäß die reversible Tief-Hoch- Trans-

formation $P 2_1/c \rightleftharpoons C 2/c$. Als charakteristisch hierfür kann im Röntgendiagramm die Aufspaltung des Reflexes (310) angesehen werden.

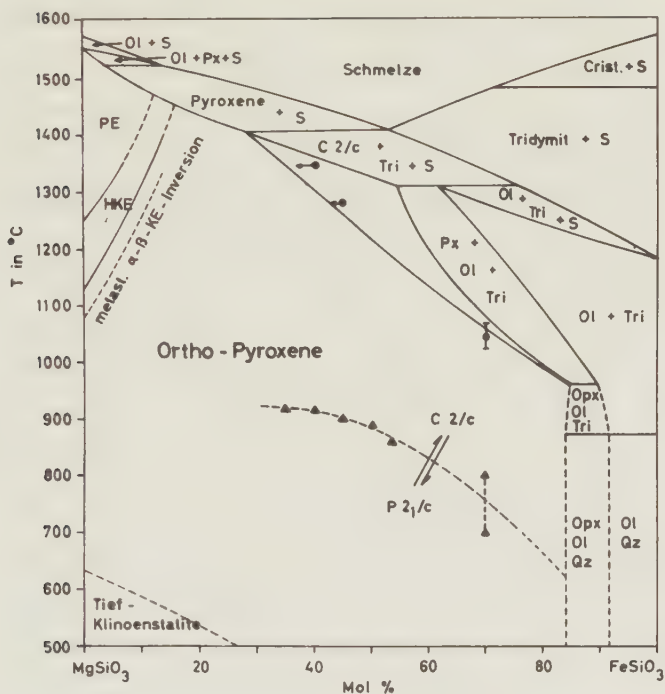


Abb. 12. Das System Enstatit - Ferrosilit nach R.G.SCHWAB (1969), bezüglich des Stabilitätsfeldes von Hochklinohypersthen und der reversiblen Umwandlung Tiefklinohypersthen $\rightleftharpoons$ Hochklinohypersthen nach den vorliegenden Daten modifiziert.

Der Nachweis der Transformation $C\ 2/c \rightarrow P\ 2_1/c$ direkt an der Phasengrenze konnte unter währenden Bedingungen nicht geführt werden. Die hierfür erforderlichen Reaktionszeiten waren zu lang, um in den experimentell zugänglichen Versuchszeiten noch erfaßt werden zu können.

Abb. 12 zeigt noch einmal zusammenfassend die Phasenverhältnisse im System $MgSiO_3 - FeSiO_3$, basierend auf den Untersuchungen von R.G.SCHWAB (1969). Man erkennt deutlich das Verschwinden der Stabilitätsfelder von Protoenstatit und Hochklimoenstatit mit steigendem Eisengehalt und steigender Temperatur. Die Temperaturen der monoklinen Transformation Tiefklinohypersthen ($P\ 2_1/c$) $\rightarrow$ Hochklinohypersthen ($C\ 2/c$) fallen mit zunehmendem Ferrosilit-Anteil von $920^\circ C$ bei $Mg_{1.3}Fe_{0.7}Si_2O_6$ bis auf 700° bis $800^\circ C$ (J.R. SMYTH, 1969) bei $Mg_{0.6}Fe_{1.4}Si_2O_6$.

Wenngleich die beiden Systeme Enstatit - Diopsid und Enstatit - Ferrosilit genügend Anhaltspunkte für die Ausdeutung natürlicher Pyroxenkristallisation ergeben, erscheint es notwendig, die verschiedenartigen Polymorphismen der hier auftretenden Phasen, wenigstens stichpunktartig, in das Trapezinnere hineinzuverfolgen. Dabei erschien von besonderem Interesse die Stellung der Orthopyroxene als Hochtemperaturmodifikation der Pigeonite sowie der Verlauf der Grenze Orthopyroxen/Hochpigeonit.

III. Phasenbeziehungen der Ca,Mg,Fe- Pyroxene

1. Bisherige Ergebnisse

Nach H.KUNO (1966) enthalten natürliche Orthopyroxene nie mehr als 5 Mol%, die begleitenden Pigeonite hingegen 5 - 15 Mol% CaSiO_3 . Bei höheren Wollastonitgehalten treten Augite auf. Während diese im gesamten Temperaturbereich keinerlei polymorphe Phasentransformationen durchlaufen, kennt man von den vorhergehend bereits beschriebenen Orthopyroxenen (z.B. MgSiO_3 , $\text{MgFeSi}_2\text{O}_6$) und Pigeoniten mehrere polymorphe Reaktionen.

C.T.PREWITT, G.E.BROWN & J.J.PAPIKE (1971) zeigten an natürlichen Pigeoniten, daß die Temperatur der Umwandlung $P_{21/c} \rightarrow C_{2/c}$ sehr stark von der chemischen Zusammensetzung beeinflußt wird; sie fällt mit sinkendem Mg- Gehalt im Pigeonit ab. $\text{Mg}_{1.26}\text{Ca}_{0.14}\text{Fe}_{0.6}\text{Si}_2\text{O}_6$ transformiert bei 950°C , $\text{Mg}_{0.42}\text{Ca}_{0.12}\text{Fe}_{1.46}\text{Si}_2\text{O}_6$ bei 500°C in die Hochtemperatur - phase. Nach F.B.ATKINS (1969) enthalten natürliche Pigeonite nur wenig Al^{3+} , dessen Einfluß auf die Transformations-temperaturen noch nicht geklärt ist. In Pyroxenen der Bushveld Intrusion ist eine stärkere Al^{3+} - Anreicherung in den Ca- reichen als in den koexistierenden Ca- armen Pyroxenen zu beobachten.

Ausgehend vom vorher beschriebenen System MgSiO_3 - FeSiO_3 wurden nun die Phasenverhältnisse mit zunehmendem CaSiO_3 -Einbau in das Trapezinnere verfolgt. Von besonderem Inter-

esse waren dabei die Phasenbeziehungen der Tiefklimoenstatite und Tiefklimohypersthene und der Verlauf ihrer Phasengrenze zu den Pigeoniten.

2. DTA- und Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen

Wie schon R.G.SCHWAB (1969) zeigte, verschwinden die Hochtemperaturphasen Protoenstatit und Hochklimoenstatit im System Enstatit - Diopsid bei 12 bzw. 16 Mol% FeSiO_3 . Der Diopsideinbau gelingt bis zu 8 Mol%, ohne daß sich die Struktur merklich ändert. Die Umwandlungspunkte der hier auftretenden polymorphen Phasen werden ebenfalls nur unwesentlich beeinflußt. Bei höheren Ca- Gehalten folgt die polymorphe Reihe der Pigeonite (R.G.SCHWAB & K.H.JABLONSKI, 1971, 1973), die durch ein kleines Zweiphasenfeld von der der Enstatite getrennt ist.

$\text{Mg}_{1.78}\text{Ca}_{0.07}\text{Fe}_{0.15}\text{Si}_2\text{O}_6$ liegt nach der Synthese ($1420^\circ\text{C}/5$ Tage) bei Raumtemperatur als nach (100) verzwillingter Tiefklimoenstatit vor. Aus den DTA- Diagrammen ergeben sich für die jeweiligen Umwandlungstemperaturen in Hoch - klimoenstatit und Protoenstatit 1135°C bzw. 1320°C . Der zweite Effekt ist nur sehr schwach ausgeprägt und mit einer geringen Hysterese verbunden. Bei einer thermisch stark beanspruchten Probe ($\text{Mg}_{1.87}\text{Ca}_{0.03}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6$) erhält man sowohl in den DTA- als auch in den Hochtemperatur-Röntgen - diagrammen bis zur Schmelze nur einen einzigen Effekt bei 1100°C , der dem Übergang von Tiefklimoenstatit in Hochkli-

noenstatit entspricht. Dieser ist mit einer starken Hysteresis verbunden, die bis zu mehrere hundert Grad Celsius ausmacht. Weitere Transformationstemperaturen Ca- und Fe-haltiger Tiefklinoenstatite sind in Tab. 7 dargestellt.

Tab. 7. Transformationstemperaturen Ca- und Fe-haltiger Tiefklinoenstatite

Chem. Zusammensetzung	Transformationstemperaturen in °C	
	TKE $\rightarrow$ HKE	HKE $\rightarrow$ PE
$\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_6^+$	1100	1270
$\text{Mg}_{1.875}\text{Ca}_{0.025}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6^+$	1105	1255
$\text{Mg}_{1.87}\text{Ca}_{0.03}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6$	1100	--
$\text{Mg}_{1.85}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6^+$	1100	1260
$\text{Mg}_{1.93}\text{Ca}_{0.07}\text{Si}_2\text{O}_6^+$	1100	1265
$\text{Mg}_{1.83}\text{Ca}_{0.07}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6^+$	1100	1270
$\text{Mg}_{1.78}\text{Ca}_{0.07}\text{Fe}_{0.15}\text{Si}_2\text{O}_6$	1135	1320

⁺ nach R.G.SCHWAB & K.H.JABLONSKI (1973)

Aus diesen Werten folgt, daß mit zunehmendem Ca- Einbau die Größe des Stabilitätsfeldes von Tiefklinoenstatit erhalten bleibt. Erst erhöhte Fe^{2+} - Gehalte führen zu einem Anstieg der Transformationstemperaturen von Tief- zu Hochklinoenstatit und Hochklino- zu Protoenstatit. Eine Extrapolation dieser Umwandlungswandlungstemperaturen in Richtung auf den Solidus bei konstantem Ca- Gehalt (7 Mol% Diopsid)

zeigt Abb. 13.

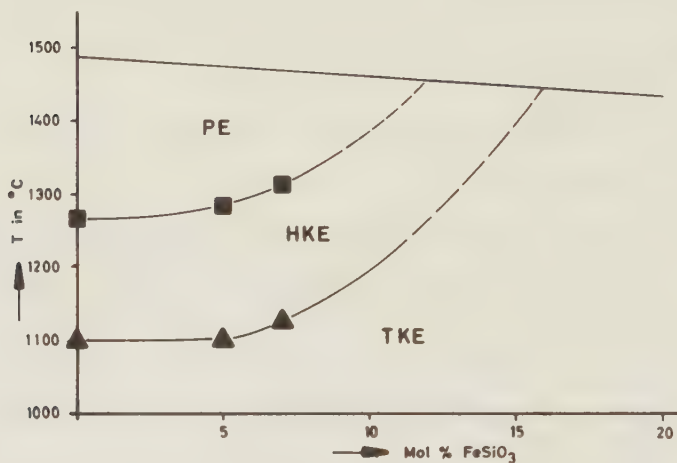


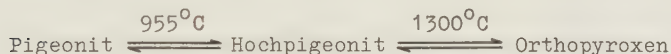
Abb. 13. Verlauf der Stabilitätsfelder von Ca-haltigem Tiefkloenstatit, Hochkloenstatit und Protoenstatit (7 Mol% Diopsid) in Abhängigkeit vom FeSiO_3 -Gehalt

Protoenstatit ist demnach bis zu ca. 12 Mol% FeSiO_3 die stabile Hochtemperaturmodifikation, während Hochkloenstatit bei etwa 16 Mol% verschwindet. Diese Grenzen entsprechen denen Ca-freier Tiefkloenstatite. Bei höheren Eisengehalten tritt dann nur noch Orthopyroxen (Bronzit) auf. Dies steht in Übereinstimmung mit dem von R.G.SCHWAB (1969) an Ca-freien Proben erhaltenen Ergebnis (Abb. 3).

Synthesen mit 10 Mol% Diopsid führten bei Ferrosilit-Gehalten von 0, 5 und 10 Mol% immer zu Pigeoniten, die sich

durch ein geändertes Transformationsschema von den Enstatiten unterscheiden. Daraus folgt, daß - wie auch schon im eisenfreien Fall - zwischen 7 und 10 Mol% Diopsid ein kleines Zweiphasenfeld liegen muß, welches die beiden polymorphen Reihen trennt.

Im Bereich des im System Enstatit - Ferrosilit beschriebenen "Orthopyroxen-Maximums" (R.G.SCHWAB, 1969) kommt es mit zunehmendem Ca- Einbau bis zu max. 6-7 Mol% Diopsid zu keiner Änderung der Phasenverhältnisse. Hier tritt nach wie vor Orthopyroxen (Bronzit) auf, der bis zur Schmelze keinerlei polymorphe Reaktionen durchläuft. Bei 8 Mol% Diopsid ($\text{Mg}_{1.57}\text{Ca}_{0.08}\text{Fe}_{0.35}\text{Si}_2\text{O}_6$) liegt jedoch Pigeonit vor, der allerdings nur noch die röntgenographisch nachgewiesenen Phasentransformationen

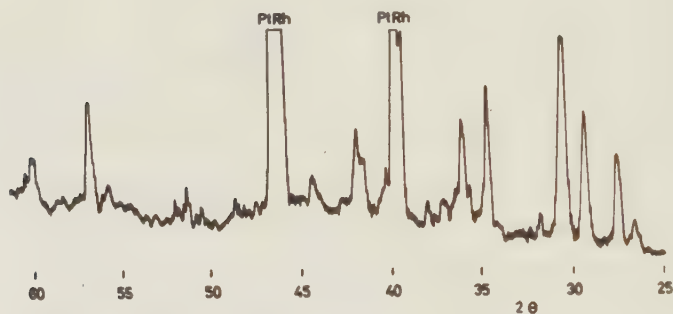


zeigt. Das "Orthopyroxen-Maximum" setzt sich demnach bis zu 6-7 Mol% $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ins Trapezinnere fort und ist ebenfalls durch ein kleines Zweiphasenfeld von der polymorphen Reihe der Pigeonite getrennt.

Die rechts des "Orthopyroxen-Maximums" synthetisierten Tiefklinohypersthene (Ca- frei und Ca- haltig) zeigen in der Optik nach dem Abschrecken Zwillingslamellen nach (100). Im Röntgendiagramm unterscheiden sie sich von den Pigeoniten gleicher Raumgruppe ($P 2_1/c$) sichtbar durch eine Verstärkung des Reflexes (220). Bei Temperaturerhöhung kommt es zu der bereits bei den Ca- freien Proben beschriebenen

Transformation $P 2_1/c \rightarrow C 2/c$, die sich röntgenographisch in einer Aufspaltung des Reflexes (310) und dem Verschwinden von ($\bar{2}31$) äußert (Abb. 14).

Tiefklinohypersthen: 20°C



Hochklinohypersthen: 1020°C

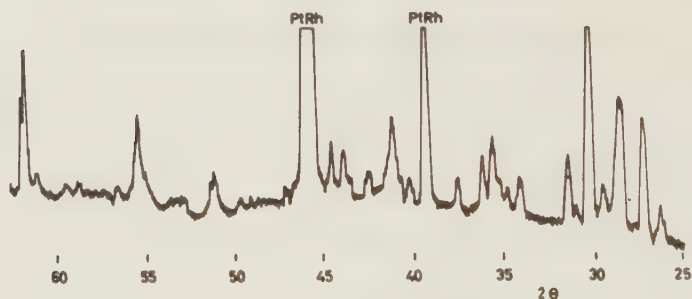


Abb. 14. Pulverdiffraktometerdiagramme ($\text{Cu}_{K\alpha}$) von Tief- und Hochklinohypersthen. Zusammensetzung:



Sowohl steigende FeSiO_3 - als auch steigende CaSiO_3 - Gehalte führen zu einem Absinken der Umwandlungstemperaturen (Tab. 8). Dies stimmt mit der Beobachtung von C.T.PREWITT, J.J. PAPIKE & M.ROSS (1970) überein, die mit Hilfe von Hochtemperatur- Einkristallaufnahmen an einem natürlichen eisenreichen Pigeonit ($\text{Mg}_{0.36}\text{Ca}_{0.08}\text{Fe}_{1.56}\text{Si}_2\text{O}_6$) eine Umwandlungstemperatur von 670°C erhielten.

Tab. 8. Umwandlungstemperaturen Ca,Mg,Fe- haltiger Tief -
klinohypersthene

Chem. Zusammensetzung	Transformationstemperaturen in $^\circ\text{C}$ auf ab	
$\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.02}\text{Fe}_{0.66}\text{Si}_2\text{O}_6$	905	900
$\text{Mg}_{1.28}\text{Ca}_{0.06}\text{Fe}_{0.66}\text{Si}_2\text{O}_6$	900	890
$\text{Mg}_{1.11}\text{Ca}_{0.03}\text{Fe}_{0.86}\text{Si}_2\text{O}_6$	895	890
$\text{Mg}_{0.63}\text{Ca}_{0.03}\text{Fe}_{1.34}\text{Si}_2\text{O}_6^+$	725	

⁺ nach J.R.SMYTH (1974)

Ca- haltige Tiefklingoenstatite wurden in der Synthese nur bis zu ca. 6 Mol% Diopsid erhalten ($\text{Mg}_{1.28}\text{Ca}_{0.06}\text{Fe}_{0.66}\text{Si}_2\text{O}_6$). Bei höheren Ca- Gehalten bildeten sich Pigeonite mit dem bereits beschriebenen Transformationsschema



Die bei Raumtemperatur als kleines Zweiphasenfeld ausgebildete Grenze der Pyroxene Tiefklingoenstatit/Hochklingoensta-

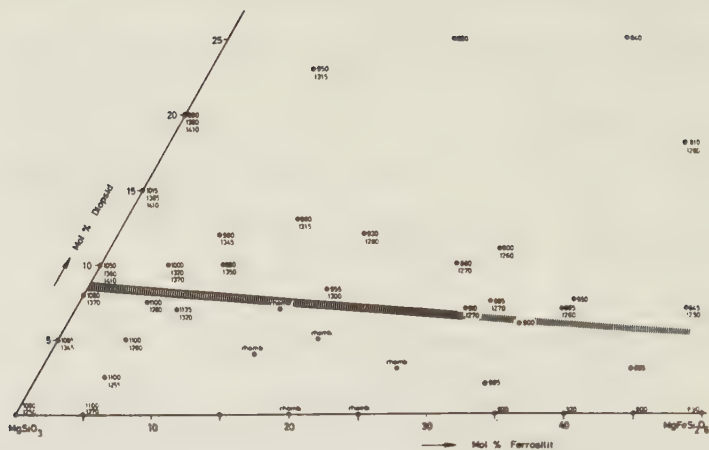


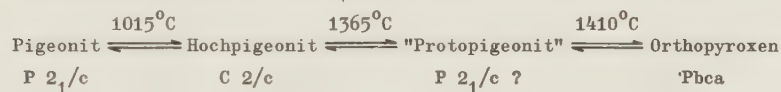
Abb. 15. Stabilitätsgrenzen der Phasen TKE/HKE/PE, Orthopyroxen, Hypersthen oder TKH/HKH und Pigeonit im Ca-armen Teil des Pyroxentrapezes bei 1 atm. Die eingetragenen Temperaturen bezeichnen jeweils die Transformationstemperaturen der entsprechenden polymorphen Reihe

tit/Protoenstatit, Orthopyroxen (Bronzit) und Orthohypersthen oder Tiefklinohypersthen/Hochklinohypersthen zu der polymorphen Reihe der Pigeonite fällt also nach den vorliegenden experimentellen Ergebnissen von ca. 8-9 Mol% Diopsid im eisenfreien Fall bis auf etwa 5-6 Mol% Diopsid bei einem FeSiO_3 - Anteil von 50 Mol% (Abb. 15). Bei höherem Ca- Einbau ergeben sich als Syntheseprodukte nach dem

Abschrecken immer Pigeonite der Raumgruppe $P 2_1/c$.

Eine Übersicht über die mit DTA ermittelten Transformations-temperaturen der in Abb. 15 dargestellten Pigeonite befindet sich im Anhang.

Die Pigeonite im eisenfreien und eisenarmen Teil des Trapezes sind nach R.G.SCHWAB & M.SCHWERIN (1975) durch die Transformationen (z.B. für $Mg_{1.85}Ca_{0.15}Si_2O_6$)

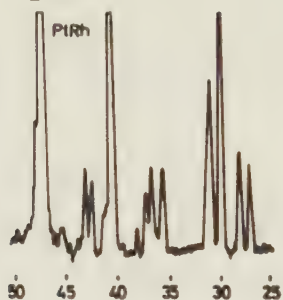


gekennzeichnet (Abb. 16).

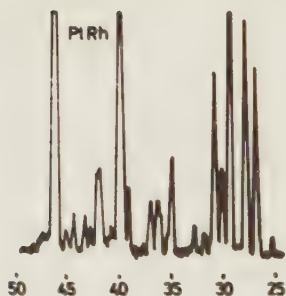
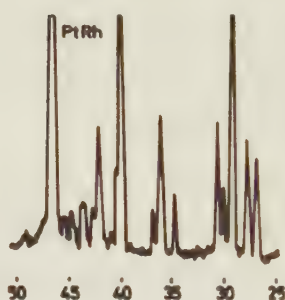
Die Ausdehnung des Stabilitätsfeldes von "Protopigeonit" in das Pyroxentrapez hinein konnte von R.G.SCHWAB (1969) wegen experimenteller Schwierigkeiten (Beherrschung des Sauerstoffpartialdruckes unter wählenden Bedingungen) nur bis zu 5 Mol% $FeSiO_3$ verfolgt werden. Aus Abschreckversuchen wurde eine Ausdehnung des Stabilitätsfeldes des von diesem Autor noch als "Zwischenphase" bezeichneten "Protopigeonits" bis zu mindestens 35 Mol% $FeSiO_3$ postuliert. Orthopyroxen als Ca-ärmere Hochtemperaturphase der polymorphen Pigeonitreihe sollte ebenfalls bis in den Bereich von 35 Mol% $FeSiO_3$ erhalten bleiben. Beide Phasen transformieren bei Temperaturerniedrigung nach dem vorhergehend genannten Schema zu Hochpigeonit, der sich seinerseits bei weiterer Abkühlung in Pigeonit umwandelt.

Ausgehend vom eisenfreien Teil des Trapezes (System Ensta-

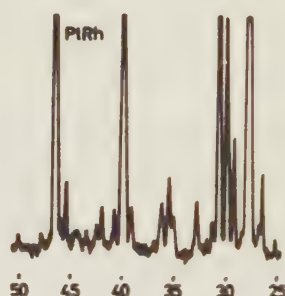
Pigeonit: 20°C



Hochpigeonit: 1350°C

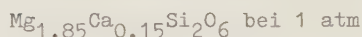


"Protopigeonit": 1380°C



Orthopyroxen: 1410°C

Abb. 16. Pulverdiffraktometerdiagramme ($\text{Cu}_{K\alpha}$) von pigeontischen Klinopyroxenen der Zusammensetzung



tit - Diopsid) bietet sich nach den hier durchgeführten Untersuchungen mit zunehmendem FeSiO_3 -Einbau folgendes Bild (Abb. 15):

Von 10 - 25 Mol% Diopsid und bis zu ca. 6 Mol% Ferrosilit erhält man in den DTA- Diagrammen 3 reversible Thermoefekte,

die dem vorhergehend an $\text{Mg}_{1.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Si}_2\text{O}_6$ beschriebenen Transformationsschema (Abb. 16) zuzuordnen sind. Bei FeSiO_3 -Gehalten von mehr als 6 Mol% zeigen die DTA- Diagramme nur noch zwei reversible Thermoeffekte. Röntgenographisch treten die Phasen Pigeonit, Hochpigeonit und Orthopyroxen auf; es verschwindet also "Protopigeonit". Diese Pyroxenphase erscheint demnach nur im eisenarmen Teil des Pyroxentrapezes als Zwischenstruktur bei der Transformation von Hochpigeonit zu Orthopyroxen. Eine Klärung dieses Verhaltens wird vermutlich erst nach einer genauen Strukturbestimmung zu erwarten sein.

Die Transformationstemperaturen der als stabile Hochtemperaturmodifikation der Pigeonite auftretenden Orthopyroxene sinken mit zunehmendem FeSiO_3 - Gehalt von 1410°C bei $\text{Mg}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6$ bis auf 1235°C bei $\text{Mg}_{0.78}\text{Ca}_{0.11}\text{Fe}_{1.11}\text{Si}_2\text{O}_6$. Vermehrter Ca- Einbau führt nur zu einer geringfügigen Erniedrigung der Umwandlungstemperaturen (Transformations-temperaturen siehe Anhang). Oberhalb der Linie von 25 Mol% Diopsid bei Fs 0 bis zu 20 Mol% Diopsid bei Fs 50 konnte Orthopyroxen als Hochtemperaturmodifikation der Pigeonite nicht mehr nachgewiesen werden. Hier tritt bis zur Schmelze nur noch Hochpigeonit auf. Die Grenze Orthopyroxen/Hochpigeonit fällt demgemäß von ca. 25 Mol% Diopsid im eisenfreien Fall bis auf ca. 20 Mol% bei 50 Mol% Ferrosilit.

Die Experimente zeigen, daß bis zu mindestens 55 Mol% FeSiO_3 Orthopyroxen als primäre Phase zur Ausscheidung

kommt. Dieser wandelt sich bei Abkühlung in Hochpigeonit und dann in Pigeonit um. Das Auftreten von Orthopyroxenen bei noch höheren Eisengehalten konnte hingegen nicht mehr beobachtet werden. Die Frage, welche Phase dann als Primärkristallisationsprodukt zur Ausscheidung kommt, muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

3. Die Mischungslücke zwischen pigeonitischen und augitischen Pyroxenen

3.1. Bisherige Ergebnisse

Neben rein polymorphen Reaktionen kommt es in der Natur häufig auch zu Entmischungerscheinungen und oft zu einer Überlagerung beider Vorgänge. Dadurch ist lange Zeit die Deutung des Kristallisationsverhaltens der Pyroxene erschwert worden, da man im Experiment auf Grund der erforderlichen langen Reaktionszeiten bisher auf Abschreckversuche angewiesen war.

In der Natur entmischen, vor allem bei langsamer Abkühlung von z.B. großen Intrusionen wie Skaergaard und Stillwater, intermediäre Mischglieder des Trapezes zu Ca-ärmeren (Pigeonite) und Ca-reicheren Phasen (Augite). Bei rascher Abkühlung basaltischer Magmen kommt es zu einem kontinuierlichen Übergang beider Phasen (H. KUNO, 1966). Daraus kann man schließen, daß bei tiefen Temperaturen eine relativ breite Mischungslücke zwischen Pigeonit und Augit existiert, die sich bei hohen Temperaturen in der Nähe oder am Solidus

schließt. Auf Grund der Kristallisationsfolge natürlicher Pyroxene in den Intrusionen von Bushveld und Skaergaard (Abb. 17) kann man ferner schließen, daß die Mischungslücke gegen das Trapezinnere schmaler wird, da zum einen Bronzit + Augit, zum anderen Pigeonit + Augit auftreten.

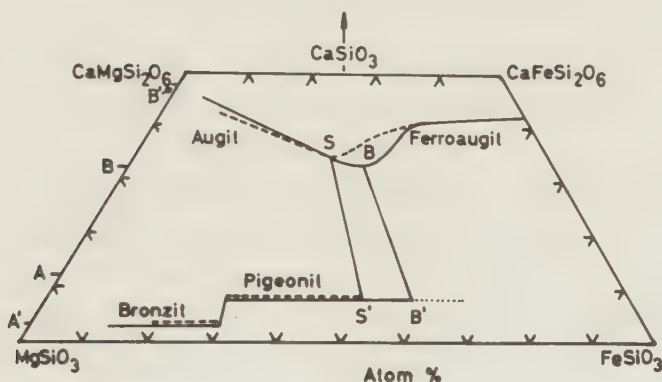


Abb. 17. Vergleich der Pyroxenkristallisationsfolge zwischen Bushveld (ausgezogene Linien) und Skaergaard (gestrichelte Linien) nach F.B. ATKINS (1969).

A' - B' = Extrapolation des Bushveld-Solvus auf das System Enstatit - Diopsid; A - B = experimentell bestimmter Solvus im System Enstatit - Diopsid nach F.R. BOYD & J.F. SCHAIRER (1964); S - S' = Grenze der Mischungslücke der Skaergaard-Intrusion; B - B' = Grenze der Mischungslücke der Bushveld-Intrusion

Subsolidusreaktionen von Pyroxenen wurden bisher mit optischen (H.H.HESS, 1941) und röntgenographischen Methoden (M.G.BOWN & P.GAY, 1959; F.R.BOYD & J.F.SCHAIRER, 1964) untersucht. N.MORIMOTO & M.TOKONAMI (1969a) zeigten an Einkristallaufnahmen optisch homogener Pigeonite, daß bei daraus entmischem Augit Entmischungslamellen nach (001) und (100) sichtbar werden.

M.ROSS, J.S.HUEBNER & E.DOWTY (1973) fanden bei schrittweise durchgeführten Aufheizexperimenten an lunaren Pyroxenen, daß der Solvus steil abfallende Flanken aufweist. Daraus folgt, daß ein geringfügig geänderter Gehalt an CaSiO_3 zu einer großen Temperaturänderung in der Entmischung führen kann. Ebenso abhängig vom Wollastonit-Gehalt ist die Phasentransformation $\text{C } 2/c \rightarrow \text{P } 2_1/c$, wobei die Umwandlung von Hochpigeonit in Pigeonit mit steigendem Ca-Einbau nach tieferen Temperaturen verschoben wird (R.G.SCHWAB, 1969; C.T.PREWITT et al., 1971).

J.S.LALLY, A.H.HEUER, G.L.NORD, Jr. & J.M.CHRISTIE (1975) konstruierten ein pseudobinäres Phasendiagramm auf Grund der Tatsache, daß die Hauptverbindungslinien der im Subsolidusbereich auftretenden Augit - Pigeonit Entmischung entlang ungefähr konstanter En/Fs- Verhältnisse liegen. Dieses Diagramm (Abb. 18) enthält zusätzlich noch Ergebnisse anderer Autoren. Die Enstatit - Ferrosilit- Grenze wird bei $\text{En} \sim 65$ geschnitten.

Nach Meinung obiger Autoren implizieren breite Entmischungs-

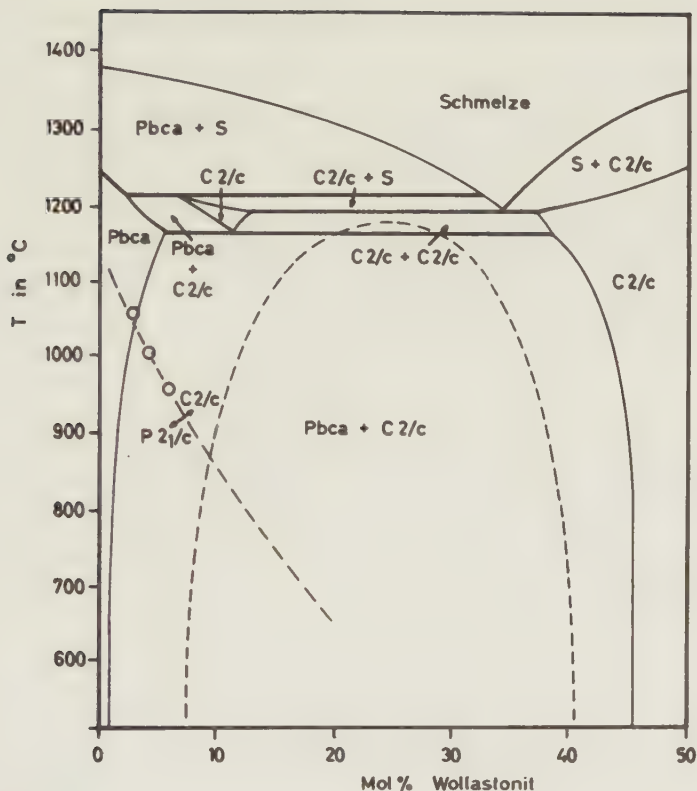


Abb. 18. Pseudobinäres Phasendiagramm durch das Pyroxen-
trapez mit konstantem En/Fs-Verhältnis von 2
(nach J.S.LALLY et al., 1975)

lamellen eine langsame Abkühlung, da die Entmischungsreaktionen diffusionskontrolliert sind. Beim Abkühlen wandeln sich Hochklinohypersthen oder Hochpigeonit (beide in der

Raumgruppe C 2/c) entweder rekonstruktiv in Pbca oder displaziv in $P 2_1/c$ um. J.J.PAPIKE, C.T.PREWITT, S.SUENO & M. CAMERON (1973) sind der Auffassung, daß die $P 2_1/c$ -Struktur nur metastabil auftritt. Phasen dieser Symmetrie könnten sich nur bilden, weil ein displaziver Phasenübergang leichter stattfindet als ein rekonstruktiver Übergang. Aus diesem Grund geben J.S.LALLY et al. (1975) in ihrem Diagramm (Abb. 18) Pbca als stabiles Tieftemperaturpolymorphe an und stricheln die Linie der Transformation $C 2/c \rightarrow P 2_1/c$.

Wurde von R.G.SCHWAB & M.SCHWERIN (1975) der Verlauf der Mischungslücke im Subsolidusbereich des Systems Enstatit - Diopsid untersucht, so soll hier versucht werden, den Verlauf des Solvus bei steigendem $FeSiO_3$ -Einbau in das Pyroxentrapez hineinzuverfolgen.

3.2. Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen

Röntgenographisch lassen sich Entmischungserscheinungen augitischer und pigeonitischer Pyroxene im submikroskopischen Bereich an Hand von Reflexaufspaltungen erkennen. Charakteristische Reflexe hierfür sind nach F.R.BOYD & J. F.SCHAIRER (1964) die Peaks (220) und ($\bar{3}11$).

Nach den Untersuchungen dieser Autoren reicht die Mischungslücke der monoklinen pigeonitischen und augitischen Pyroxene im System Enstatit - Diopsid im Bereich von 26 bis

66 Mol% $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ an den Solidus heran (Abb. 18). Die Flanken des Solvus verlaufen im Mg- reichen Teil des Systems steiler als im diopsidreichen.

W.F.MÜLLER (1976) findet an eisenarmen Klinopyroxenen aus dem Allende Meteoriten (kohligler Chondrit) Solvusgrenzen von 24 und 76 Mol% Diopsid. Von 7-12 Mol% CaSiO_3 ist Pigeonit stabil, oberhalb 38 Mol% CaSiO_3 Diopsid (Abb. 19).

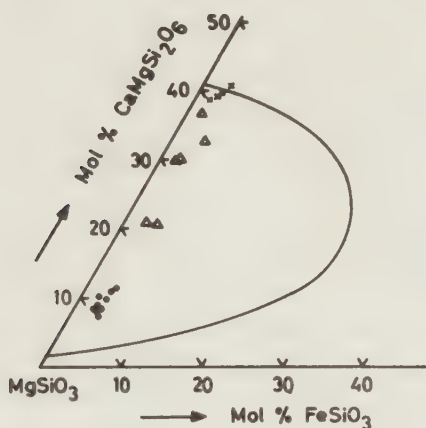


Abb. 19. Eisenarme Pyroxene aus einer olivinreichen Knolle des Allende Meteoriten. Symbole: Punkte = Pigeonite, Kreuze = Diopside, Dreiecke = lamellare Verwachsungen von Pigeonit und Augit (nach W.F.MÜLLER, 1976). Die eingezeichnete Mischungslücke stammt von H.Y.YANG (1973).

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen lamellare Verwachsungen von Pigeonit und Diopsid nach (001) auf Grund von Entmischungen. Die Breite dieser Lamellen beträgt nur einige hundert Ångström. In Körnern mit überwiegend Pigeonit fand W.F.MÜLLER (1976) Anzeichen dafür, daß die Entmischung erst nach der Hoch-Tief-Transformation erfolgte.

Die Geschwindigkeit der Entmischungsreaktionen ist, wie R. G.SCHWAB & M.SCHWERIN (1975) im eisenfreien System Enstatit - Diopsid zeigten, stark temperaturabhängig und läuft nur oberhalb ca. 1100°C einigermaßen rasch ab. Darunter sind die diffusionsbestimmten Reaktionen kinetisch zu behindern, um in den experimentell zugänglichen Zeiten noch erfaßt werden zu können. Trotz des reaktionsgeschwindigkeitserhöhenden Einbaus von Fe^{2+} gelang es auch in dieser Arbeit nicht, Entmischungserscheinungen unterhalb 1000°C unter wählenden Bedingungen nachzuweisen.

Tab. 9 enthält die chemischen Zusammensetzungen der untersuchten Pyroxene sowie die Schmelz- und Homogenisierungstemperaturen. Letztere bilden gleichzeitig die Obergrenze des Solvus.

Aus diesen Meßwerten ergibt sich somit für die Obergrenze der Mischungslücke im Mg-reichen Teil des Pyroxentrapezes bei Temperaturen oberhalb 1000°C folgendes schematische Bild (Abb. 20):

Die Mischungslücke reicht bis zu ca. 23 Mol% FeSiO_3 an den

Tab. 9. Chemische Zusammensetzung der auf Entmischung hin untersuchten Pyroxene. Ausgangsprodukt waren bis auf die mit ⁺ gekennzeichneten Phasen bereits bei RT. entmischte Pigeonite. Endprodukt waren immer Hochpigeonit + Augit.

Chem. Zusammensetzung	T _S in °C	Obergrenze d. Zeitdauer bis Misch.-lücke zur Entmisch. in Grad C	bzw. Homogenis.
Mg _{1.50} Ca _{0.33} Fe _{0.17} Si ₂ O ₆ ⁺	1330	1330	---
Mg _{1.43} Ca _{0.40} Fe _{0.17} Si ₂ O ₆	1330	1330	---
Mg _{1.35} Ca _{0.49} Fe _{0.16} Si ₂ O ₆	1320	1320	---
Mg _{1.24} Ca _{0.58} Fe _{0.18} Si ₂ O ₆	1320	1320	---
Mg _{1.42} Ca _{0.25} Fe _{0.33} Si ₂ O ₆	1290	1290	---
Mg _{1.24} Ca _{0.38} Fe _{0.38} Si ₂ O ₆	1280	1280	---
Mg _{1.24} Ca _{0.40} Fe _{0.36} Si ₂ O ₆	1275	1275	---
Mg _{1.12} Ca _{0.50} Fe _{0.38} Si ₂ O ₆	1270	1270	---
Mg _{1.20} Ca _{0.50} Fe _{0.30} Si ₂ O ₆	1280	1280	---
Mg _{1.10} Ca _{0.60} Fe _{0.30} Si ₂ O ₆	1275	1275	---
Mg _{1.63} Ca _{0.23} Fe _{0.14} Si ₂ O ₆ ⁺	1335	1270	1 1/2 h
Mg _{1.05} Ca _{0.60} Fe _{0.35} Si ₂ O ₆	1260	1245	n.b.
Mg _{1.00} Ca _{0.50} Fe _{0.50} Si ₂ O ₆	1260	1240	n.b.
Mg _{1.17} Ca _{0.25} Fe _{0.58} Si ₂ O ₆	1265	1130	2 h
Mg _{1.10} Ca _{0.30} Fe _{0.60} Si ₂ O ₆	1260	1160	3 1/2 h

$\text{Mg}_{0.77}\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_{0.90}\text{Si}_2\text{O}_6$	1230	1010	2 h
$\text{Mg}_{0.97}\text{Ca}_{0.32}\text{Fe}_{0.71}\text{Si}_2\text{O}_6$	1250	1190	17 1/2 h
$\text{Mg}_{0.75}\text{Ca}_{0.46}\text{Fe}_{0.79}\text{Si}_2\text{O}_6$	1230	1130	16 h
$\text{Mg}_{0.64}\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_6$	1225	1010	1 h

Alle in Tab. 9 aufgeführten Temperaturen sind auf $\pm 10^\circ\text{C}$ angegeben.

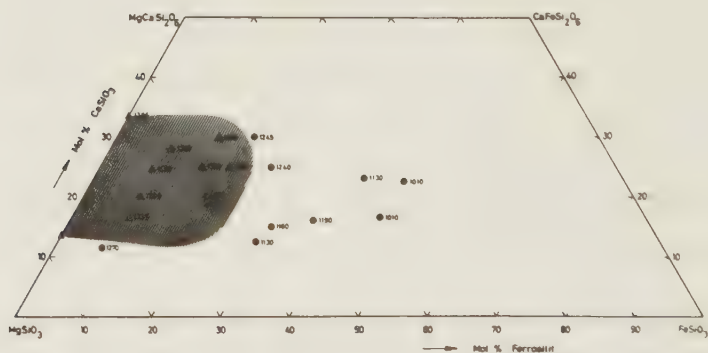


Abb. 20. Schematische Darstellung der Obergrenze der Mischungslücke zwischen Pigeonit und Augit im Pyroxen-trapez

Solidus heran (M.SCHWERIN & R.G.SCHWAB, 1976). Die Grenzen des Diopsidgehalts liegen dabei zum einen bei 24 Mol%, zum anderen bei ca. 58 Mol% (schraffierter Bereich). Höherer Ferrosilitanteil führt zu einem Abtauchen der Misch -

ungslücke zu tieferen Temperaturen, wie bereits R.G.SCHWAB (1969) an $\text{Mg}_{1.0}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$ zeigen konnte. Bei etwa 50 Mol% FeSiO_3 liegt die Obergrenze des Solvus schon mehr als 200°C unterhalb des Solidus (vgl. Tab. 9).

Bei einigen eisenreichen Pyroxenen, die oberhalb und unterhalb der in Abb. 20 eingezeichneten Phasen liegen, konnte röntgenographisch keine Aufspaltung des Reflexes (220) mehr nachgewiesen werden. Aus natürlichen Proben muß man allerdings folgern, daß auch hier noch eine Aufspaltung in pigeonitische und augitische Pyroxene erfolgt. Hier liegen die Entmischungs- bzw. Homogenisierungstemperaturen aber bereits unterhalb 1100° bis 1000°C und damit in den meisten Fällen zu niedrig, um in den experimentell zugänglichen Zeiten noch erfaßt werden zu können. Abb. 20 zeigt also nur die "Kuppel" des Solvus.

Die Mischungslücke wird im Subsolidusbereich in jedem Fall größer sein als hier dargestellt. Für den Hochtemperaturbereich kann man auf Grund der Experimente steile Flanken des Solvus voraussagen, in Übereinstimmung mit den an lunaren Pyroxenen erhaltenen Befunden von M.ROSS, J.S.HUEBNER & E.DOWTY (1973).

Aus der Kombination der Temperaturen polymorpher Umwandlungen und der Obergrenze der Mischungslücke läßt sich der pseudobinäre Schnitt $\text{Mg}_{1.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{Mg}_{0.65}\text{CaFe}_{0.35}\text{Si}_2\text{O}_6$ durch das Pyroxentrapez konstruieren (Abb. 21).

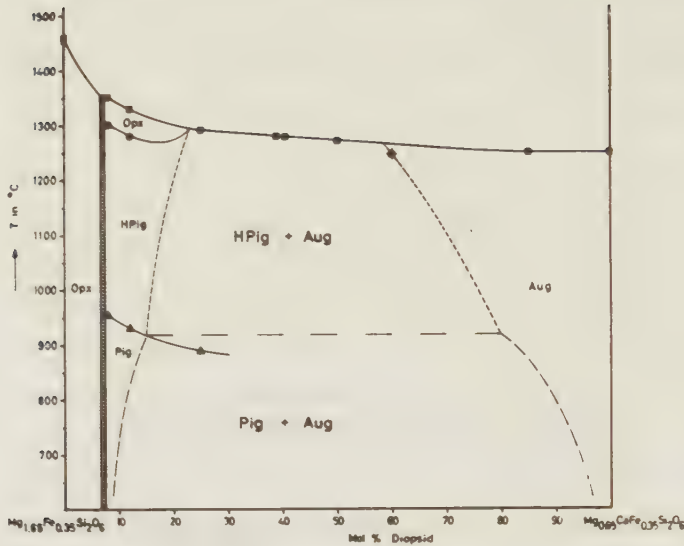


Abb. 21. Pseudobinärer Schnitt durch das Pyroxentrapez
 $(\text{Mg}_{1.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{Mg}_{0.65}\text{CaFe}_{0.35}\text{Si}_2\text{O}_6)$ mit dem
 Solidus als Obergrenze

Die sehr kleine Mischungslücke zwischen Orthopyroxen und der polymorphen Reihe der Pigeonite wurde experimentell nicht näher bestimmt.

Insgesamt zeigt sich folgendes: Pyroxene mit Diopsidgehalten bis zu 6.5 Mol% durchlaufen in ihrem gesamten Temperaturbereich keinerlei polymorphe Reaktionen. Bei Phasen mit ca. 10 Mol% Diopsid kristallisiert primär Orthopyroxen. Dieser transformiert bei Abkühlung zu Hochpigeonit und dann

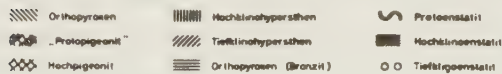
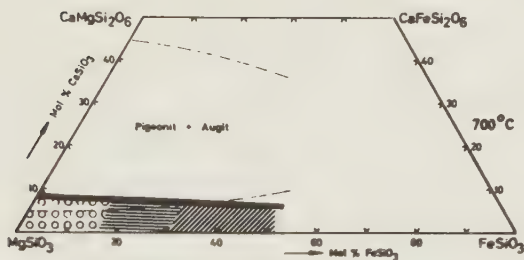
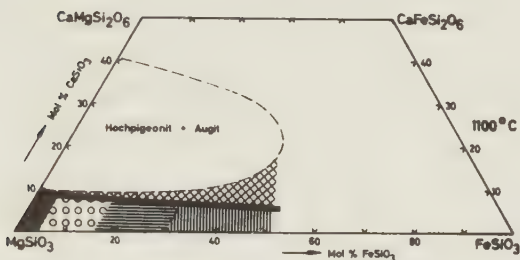
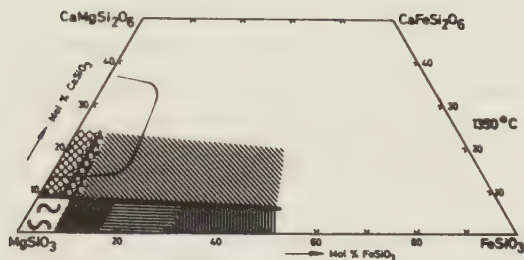


Abb. 22. Isotherme Schnitte durch das Pyroxentrapez (1350° , 1100° und 700°C bei 1 atm) mit einer schematischen Darstellung der polymorphen Phasenbeziehungen der Pyroxene

zu Pigeonit, dessen Phasengrenzen wegen sehr langsamer Reaktionsgeschwindigkeiten nur extrapoliert sind. Bei Ca-reicheren Pyroxenen wird sich der Solvus bei der Transformation von Hochpigeonit zu Pigeonit ($C_{2/c} \rightarrow P_{2_1/c}$) auf Grund noch begrenzterer Mischbarkeit deutlich verbreitern.

Abb. 22 zeigt in 3 isothermen Schnitten durch das Pyroxentrapez (1350° , 1100° und $700^{\circ}C$ bei 1 atm) noch einmal zusammenfassend die in dieser Arbeit beschriebenen polymorphen Phasenverhältnisse sowie den extrapolierten Verlauf der Mischungslücke mit fallender Temperatur.

IV. Diskussion

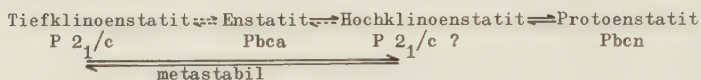
Die Phasenbeziehungen natürlicher Pyroxene konnten bislang nicht auf der Basis experimenteller Ergebnisse gedeutet werden. Untersuchungen unter wählenden Bedingungen, wie sie in vorliegender Arbeit erstmalig durchgeführt wurden, zeigen, daß die Ursache hierfür in einer komplexen Überlagerung von Polymorphie und Entmischungserscheinungen zu suchen ist.

In Ergußgesteinen, d.h. bei relativ rascher Abkühlung, treten im wesentlichen die polymorphen Aspekte in den Vordergrund, während bei den großen Intrusionen (Skaergaard, Stillwater, Bushveld) auf Grund sehr langer Abkühlzeiten hauptsächlich Entmischungsreaktionen Zusammensetzung und Struktur der entstehenden Pyroxene bestimmen.

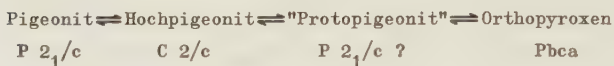
Im Experiment treten die Aspekte der Pyroxenentmischung wegen der extrem niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber den rasch ablaufenden polymorphen Phasentransformationen in den Hintergrund. Letztere sind unter wählenden Bedingungen also mit DTA- und Hochtemperatur-Röntgenmethoden gut faßbar. Untersuchungen an natürlichen Pyroxenen oder mit Hilfe der Abschreckmethoden lassen wegen der dabei entstandenen Wechselwirkung von Pyroxenpolymorphie und -entmischung nur unvollkommene Ergebnisse erwarten.

Polymorphe Reaktionen konnten bisher nur im Ca-armen Teil des Trapezes festgestellt werden. Hier existieren 4 völlig

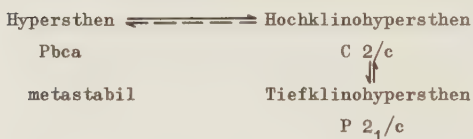
verschiedene polymorphe Hauptreihen, die sich wie folgt beschreiben lassen:



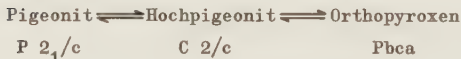
am MgSiO_3 - Eckpunkt,



an und nahe dem Schenkel Enstatit - Diopsid



rechts des "Orthopyroxen-Maximums" im System MgSiO_3 - FeSiO_3 ,



im Ca^{2+} - armen und Fe^{2+} - reichen Teil des Trapezes nahe dem System Enstatit - Ferrosilit. Bei diopsidreicheren Phasen erscheint Orthopyroxen nicht mehr als Hochtemperaturmodifikation.

Im Gegensatz zur bisherigen Auffassung (F.R.BOYD & J.F. SCHAIRER, 1964; H.Y.YANG, 1973; N.MORIMOTO, 1974;) konnten die Untersuchungen von R.G.SCHWAB & K.H.JABLONSKI (1973) bestätigt werden, wonach Orthopyroxen ein stabiles Hochtemperaturfeld besitzt. Es reicht allerdings noch deutlich weiter an die Ferrosilit-Hedenbergit- Kante des Pyroxen - trapezes heran als ursprünglich von diesen Autoren ange-

nommen wurde.

Bei der Kristallisation eines Pyroxens mit 10-25 Mol% Diopsid und bis zu mindestens 55 Mol% FeSiO_3 kommt es demgemäß zur Primärausscheidung von Orthopyroxen (Pbca), der bei weiterer Abkühlung über Hochpigeonit (C 2/c) zu Pigeonit (P 2₁/c) transformiert. Phasen mit höherem Diopsid- Gehalt kristallisieren als Hochpigeonit oder Augit, je nach Lage des Kristallisationspunktes im Trapez.

Nach diesen experimentellen Ergebnissen läßt sich der Kristallisationsverlauf eines Magmas mit Primärkristallisaten im Bereich des "Orthopyroxen-Maximums" wie folgt skizzieren (siehe auch N.MORIMOTO & M.TOKONAMI, 1970):

- (1) Kristallisation von Orthopyroxen (Pbca) aus dem Magma.
Bei weiterer Abkühlung keinerlei polymorphe Phasen - transformationen
- (2) Anreicherung von Ca^{2+} und Fe^{2+} in der Schmelze und Verlauf der Kristallisationsbahn ins Trapezinnere
- (3) Überschreiten des Zweiphasenfeldes zwischen Orthopyroxen und der polymorphen Reihe der Pigeonite
- (4) Kristallisation von "Protopigeonit" und/oder Hochpigeonit in Abhängigkeit vom FeSiO_3 - Gehalt
- (5) Entmischung von Augit aus Hochpigeonit (abnehmende Löslichkeit von Ca^{2+} in Hochpigeonit)
- (6) Beendigung der Augitentmischung durch Abnahme der Diffusionsfähigkeit der Ca^{2+} - Atome
- (7) Bildung von Pigeonit-Keimen (P 2₁/c) in Hochpigeonit

- (8) Wachstum der Pigeonitkeime und Anreicherung von Ca^{2+} in noch nicht umgewandelten Bereichen
- (9) Bildung einer Domänenstruktur mit Antiphasenbeziehung unter Anreicherung der Ca^{2+} -Atome an den Grenzgebieten
- (10) Entmischung von Pigeonit zu Orthopyroxen + Augit.

Diese zu Orthopyroxen + Augit entmischten Pigeonite, die allg. als "inverted pigeonites" bezeichnet werden, haben in der Vergangenheit einige Unsicherheiten über die Stellung des Orthopyroxens ausgelöst, die nun jedoch als geklärt gelten können. Außergewöhnlich ist hierbei vor allem das Auftreten von Orthopyroxen als Tieftemperaturmodifikation im System MgSiO_3 - FeSiO_3 und als Hochtemperaturmodifikation im Pigeonitbereich. Die Wechselwirkung von Polymorphie und Entmischung läßt sich also wie folgt formulieren:

Orthopyroxen $\longleftrightarrow$ Hochpigeonit $\longleftrightarrow$ Pigeonit + Augit $\longleftrightarrow$ Orthopyroxen + Augit

wobei nach H.KUNO (1968) in der Natur unterhalb 50 Mol% FeSiO_3 Orthopyroxen + Augit, oberhalb 50 Mol% FeSiO_3 Pigeonit + Augit auftreten. Bei extrem langsamer Abkühlung bleibt die Entmischung im Makrobereich stecken, und es kommt zur Ausbildung einer Domänenstruktur (N.MORIMOTO & M.TOKONAMI, 1968b), die aus dem Übergang der Hochtemperaturphase (C 2/c) in die Tieftemperaturphase (P 2₁/c) resultiert.

Im Gegensatz zu dem aus petrographischen Untersuchungen natürlicher Pyroxene abgeleiteten Kristallisationstrend

(Abb. 17) koexistierender Phasen konnte unter währenden Bedingungen gezeigt werden, daß der max. Ca^{2+} -Gehalt von Orthopyroxenen mit steigendem Eisenanteil abnimmt. Ein eisenreicher Orthopyroxen wird bei seiner Kristallisation wesentlich schneller das Zweiphasenfeld zu den Pigeoniten berschreiten als ein eisenrmerer.

Sämtliche in natürlichen Pyroxenen feststellbaren Phasenbeziehungen sind also mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Experimentalergebnissen lückenlos deutbar.

Die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Entmischungs- und Transformationstemperaturen gelten allerdings nur für die reinen Ca,Mg,Fe -Pyroxene. In der Natur werden die schon eingangs erwähnten, häufig in die Struktur mit eingebauten Ionen zu abweichenden Transformationstemperaturen und auch zu Verschiebungen von Stabilittsfeldern einzelner Polymorphen führen. Noch zu untersuchen sind also sehr eisenreiche Mischglieder sowie Mischkristalle mit variablen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Anteilen. Der Einfluß anderer Elemente wie z.B. von Al^{3+} auf Polymorphie und Entmischung ist anhand charakteristischer Ausgangszusammensetzungen ebenfalls noch zu klären.

V. ANHANG

DTA- UMWANDLUNGSTEMPERATUREN

Ausgangsphase: Tiefklimoenstatit (P 2₁/c)

chem. Zusammensetzung	Transformationstemperaturen in °C	
	TKK → HKE	HKE → PE
MgSiO ₃	1080	1260
Mg _{1.95} Ca _{0.05} Si ₂ O ₆	1085	1345
Mg _{1.92} Ca _{0.08} Si ₂ O ₆	1090	1370
Mg _{1.90} Fe _{0.10} Si ₂ O ₆ ⁺	1100	1270
Mg _{1.875} Ca _{0.025} Fe _{0.1} Si ₂ O ₆ ⁺	1105	1255
Mg _{1.85} Ca _{0.05} Fe _{0.1} Si ₂ O ₆ ⁺	1100	1260
Mg _{1.825} Ca _{0.075} Fe _{0.1} Si ₂ O ₆ ⁺	1100	1270

⁺ R.G.SCHWAB & K.H.JABLONSKI (1973)

Ausgangsphase: Tiefklinohypersthen (P 2₁/c)

chem. Zusammensetzung	Transformationstemperatur in °C	
	TKH → HKH	
Mg _{1.5} Fe _{0.7} Si ₂ O ₆	920	
Mg _{1.32} Ca _{0.02} Fe _{0.66} Si ₂ O ₆	905	
Mg _{1.28} Ca _{0.06} Fe _{0.66} Si ₂ O ₆	900	
Mg _{1.2} Fe _{0.8} Si ₂ O ₆	920	
Mg _{1.1} Fe _{0.9} Si ₂ O ₆	900	
Mg _{1.11} Ca _{0.05} Fe _{0.86} Si ₂ O ₆	895	
Mg _{1.0} Fe _{1.0} Si ₂ O ₆	890	
Mg _{0.95} Fe _{1.05} Si ₂ O ₆	860	
Mg _{0.63} Ca _{0.03} Fe _{1.34} Si ₂ O ₆	725	J.R.SMYTH (1974)

Ausgangsphase: Pigeonit ($P_{21/c}$)

chem. Zusammensetzung	Transformationstemperaturen in °C		
	Pig → HPig	HPig → "PPig"	"PPig" → Opx
$Mg_{1.9}Ca_{0.1}Si_2O_6$	1050	1360	1410
$Mg_{1.85}Ca_{0.15}Si_2O_6$	1015	1365	1410
$Mg_{1.8}Ca_{0.2}Si_2O_6$	990	1380	1410
$Mg_{1.8}Ca_{0.1}Fe_{0.1}Si_2O_6$	1000	1320	1370

Ausgangsphase: Pigeonit ($P_{21/c}$)

chem. Zusammensetzung	Transformationstemperaturen in °C	
	Pig → HPig	HPig → Opx
$Mg_{1.72}Ca_{0.1}Fe_{0.18}Si_2O_6$	980	1350
$Mg_{1.73}Ca_{0.12}Fe_{0.15}Si_2O_6$	980	1345
$Mg_{1.62}Ca_{0.23}Fe_{0.15}Si_2O_6$	950	1315
$Mg_{1.62}Ca_{0.13}Fe_{0.25}Si_2O_6$	980	1315
$Mg_{1.57}Ca_{0.08}Fe_{0.35}Si_2O_6$	955	1300
$Mg_{1.52}Ca_{0.12}Fe_{0.36}Si_2O_6$	930	1280
$Mg_{1.42}Ca_{0.25}Fe_{0.33}Si_2O_6$	890	n.b.
$Mg_{1.38}Ca_{0.10}Fe_{0.52}Si_2O_6$	880	1270
$Mg_{1.36}Ca_{0.07}Fe_{0.57}Si_2O_6$	910	1270
$Mg_{1.32}Ca_{0.11}Fe_{0.57}Si_2O_6$	900	1260
$Mg_{1.325}Ca_{0.075}Fe_{0.6}Si_2O_6$	895	1270
$Mg_{1.17}Ca_{0.25}Fe_{0.58}Si_2O_6$	840	n.b.
$Mg_{1.22}Ca_{0.07}Fe_{0.71}Si_2O_6$	865	1260
$Mg_{1.205}Ca_{0.075}Fe_{0.72}Si_2O_6$	850	1260

Ausgangsphase: Pigeonit ($P_{21/c}$)

chem. Zusammensetzung	Transformationstemperaturen in °C	
	Pig → HPig	HPig → Opx
$Mg_{1.07}Ca_{0.18}Fe_{0.75}Si_2O_6$	810	1260
$Mg_{1.04}Ca_{0.07}Fe_{0.89}Si_2O_6$	845	1250
$Mg_{0.37}Ca_{0.08}Fe_{1.55}Si_2O_6$	670	n.b.
$Mg_{0.78}Ca_{0.18}Fe_{1.04}Si_2O_6$	930	G.E.BROWN et al. (1972)
$Mg_{0.46}Ca_{0.20}Fe_{1.34}Si_2O_6$	560	C.T.PREWITT et al. (1971)
$Mg_{0.42}Ca_{0.12}Fe_{1.46}Si_2O_6$	500	
$Mg_{0.36}Ca_{0.08}Fe_{1.56}Si_2O_6$	ca 670	C.T.PREWITT et al. (1970)

Gitterkonstanten von bei 1 atm synthetisierten Pigeoniten und Augiten.

Zusammensetzung			Phase	$a_o (\text{\AA})$	$b_o (\text{\AA})$	$c_o (\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$	$V_o (\text{\AA}^3)$
En	Wo	Fs						
86.5	6	7.5	Pig.	9.654(1)	8.852(1)	5.208(1)	108.40(1)	422.3(2)
81.5	11.5	7	Pig.	9.677(1)	8.869(1)	5.217(1)	108.37(1)	425.0(2)
75	16.5	8.5	Pig.	9.687(1)	8.881(1)	5.235(1)	108.27(1)	427.6(2)
51	40.5	8.5	Aug.	9.759(1)	8.934(1)	5.252(1)	105.91(1)	440.4(2)
81	6.5	12.5	Pig.	9.639(1)	8.861(1)	5.200(1)	108.41(1)	421.4(1)
76	6	18	Pig.	9.659(1)	8.877(1)	5.207(1)	108.52(1)	423.4(1)
71	12.5	16.5	Pig.	9.679(1)	8.891(1)	5.222(1)	108.43(1)	426.3(2)
47	35.5	17.5	Aug.	9.750(2)	8.949(1)	5.252(1)	106.65(1)	439.0(2)
38	42.5	19.5	Aug.	9.779(2)	8.967(1)	5.255(1)	105.78(1)	443.4(2)
66	5.5	28.5	Pig.	9.667(1)	8.891(1)	5.209(1)	108.67(1)	424.2(2)
69	5	26	Pig.	9.670(1)	8.907(1)	5.214(1)	108.59(1)	425.7(2)
58.5	12.5	29	Pig.	9.682(1)	8.909(1)	5.225(1)	108.53(1)	427.3(2)
55	15	30	Pig.	9.689(1)	8.904(1)	5.223(1)	108.48(1)	427.4(2)
41.5	28	30.5	Aug.	9.753(1)	8.972(1)	5.249(1)	106.65(1)	440.0(2)
55	5	40	Pig.	9.664(2)	8.908(1)	5.211(1)	108.59(1)	425.1(2)
47.5	12.5	40	Pig.	9.719(1)	8.954(1)	5.256(1)	108.47(1)	433.8(2)
26.5	35.5	38	Aug.	9.763(1)	8.995(1)	5.243(1)	106.47(1)	441.6(2)
50.5	5.5	44	Pig.	9.698(1)	8.957(1)	5.235(1)	108.61(1)	431.0(2)
36	10.5	53.5	Pig.	9.724(1)	8.982(1)	5.251(1)	108.38(1)	435.2(2)
39	5.5	55.5	Pig.	9.709(1)	8.971(1)	5.237(1)	108.59(1)	432.3(1)
33.5	11	55.5	Pig.	9.738(2)	8.998(1)	5.256(1)	108.27(2)	437.3(2)

Röntgenographische Werte von Tiefklinohypersthen

Zusammensetzung: $\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.02}\text{Fe}_{0.66}\text{Si}_2\text{O}_6$

Temperatur: 20°C

$d_{\text{ber.}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{gem.}} [\text{\AA}]$	hkl	Int.
3.30	3.30	021	15
3.19	3.19	220	45
3.00	3.00	$\bar{2}21$	65
2.89	2.89	310	100
2.78	2.78	211	6
2.557	2.554	$\bar{1}31$	45
2.487	2.487	230	8
2.465	2.465	002	45
2.393	2.396	$\bar{2}31$	8
2.350	2.349	131	8
2.218	2.218	410/311	15
2.156	2.156	022	25
2.132	2.132	$\bar{3}31$	45
2.104	2.104	$\bar{4}21$	< 5
2.032	2.031	$\bar{4}02$	10
1.859	1.858	$\bar{4}31$	6
1.794	1.794	510	< 5
1.764	1.766	$\bar{5}02$	10
1.744	1.744	150	6
1.640	1.639	$\bar{5}22$	8
1.614	1.614	151/ $\bar{2}23$	45
1.538	1.538	$\bar{3}51$	15
1.536	1.535	350/ $\bar{6}02$	15

Die Gitterkonstanten errechnen sich zu:

$a_0 = 9.664(3) \text{ \AA}$; $b_0 = 8.884(2) \text{ \AA}$; $c_0 = 5.202(2) \text{ \AA}$; $\beta = 108.58(2)^\circ$.

$V_0 = 423.3(4) \text{ \AA}^3$

Röntgenographische Werte von Hochklinohypersthen

Zusammensetzung: $\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.02}\text{Fe}_{0.66}\text{Si}_2\text{O}_6$

Temperatur: 1020°C

Zeit: 1^{05} h

$d_{\text{ber.}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{gem.}} [\text{\AA}]$	hkl	Int.
3.36	3.35	021	15
3.22	3.22	220	56
3.07	3.07	$\bar{2}21$	87
2.98	2.98	$\bar{3}11$	20
2.91	2.91	310	100
2.85	2.84	130	5
	2.81	211^+	28
2.58	2.59	$\bar{1}12$	23
2.540	2.538	002	15
	2.509	230^+	20
2.377	2.374	131	30
2.210	2.212	022	17
2.190	2.190	112	10
2.171	2.170	$\bar{3}31$	40
2.105	2.105	$\bar{4}02$	25
2.052	2.053	420	18
2.017	2.017	240	20
1.761	1.765	150	25
1.651	1.649	$\bar{4}41$	40
1.561	1.561	$\bar{4}23$	< 5
1.528	1.528	$\bar{1}33$	< 5
1.4951	1.4946	060	35

⁺ Restreflexe von Tiefklinohypersthen

Die Gitterkonstanten errechnen sich zu:

$$a_0 = 9.825(10) \text{ \AA}; b_0 = 8.970(4) \text{ \AA}; c_0 = 5.409(4) \text{ \AA}; \beta = 110.09(7)^\circ.$$

$$V_0 = 447.7(1.2) \text{ \AA}^3$$

VI. LITERATURVERZEICHNIS

ALLEN, E.T., W.P.WHITE, F.E.WRIGHT & E.S.LARSEN (1909):

Diopside and its relation to calcium and magnesium
metasilicate. - Amer.J.Sci., 4th ser., 27, 1-47.

ATKINS, F.B. (1969): Pyroxenes of the Bushveld Intrusion,
South Africa. - J.Petrol. 10, 222-249.

ATLAS, L. (1952): The polymorphism of MgSiO_3 and solid-
state equilibria in the system MgSiO_3 - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. -
J.Geol. 60, 125-147.

BOWEN, N.L. (1914): The ternary system diopside-forsterite-
silica. - Amer.J.Sci., 4th ser., 38, 207-264.

BOWEN, N.L. & J.F.SCHAIRER (1932): The system FeO-SiO_2 . -
Amer.J.Sci., 24, 177-213.

-- (1935): The system MgO-FeO-SiO_2 . - Amer.J.Sci., 29,
151-217.

BOWN, M.G. & P.GAY (1959): The identification of oriented
inclusions in pyroxene crystals. - Amer.Min. 44,
592-602.

BOYD, F.R. & J.F.SCHAIRER (1964): The system MgSiO_3 -
 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. - J.Petrol. 5, 275-309.

BROWN, G.M. (1957): Pyroxenes from the early and middle
stages of fractionation of the Skaergaard Intrusion-
East Greenland. - Min.Mag. 31, 511-543.

-- (1967): Experimental studies on inversion relations

in natural pigeonitic pyroxenes. - Ann.Rep.Geophys.
Lab.Yearb. 1966-1967, 347-353.

BROWN, W.L., N.MORIMOTO & J.V.SMITH (1961): A structural
explanation of the polymorphism and transitions of
 $MgSiO_3$. - J.Geol. 69, 609-616.

BURNHAM, C.W. (1965): Ferrosillite. - Carnegie Inst. Wash.
Year Book 64, 292-294.

-- (1966): Ferrosillite. - Carnegie Inst. Wash. Year Book
65, 285-290.

COE, R.S. (1970): The thermodynamic effects of shear stress
on the ortho-clino inversion in enstatite and other
coherent phase transitions characterized by a finite
simple shear. - Contrib.Mineral.Petrol. 26, 247-264.

EBELMEN (1851): Ann. de phys. et chem. 37, 58. Zit. in
Dostler, Handbuch der Mineralchemie.

FOSTER, W.R. (1951): High temperature X-ray diffraction
study on the polymorphism of $MgSiO_3$. - J.Amer.Ceram.
Soc. 34, 255-259.

GHOSE, S. (1965): Mg^{2+} - Fe^{2+} order in an orthopyroxene,
 $Mg_{0.93}Fe_{1.07}Si_2O_6$. - Z.Krist. 122, 81-99.

GÜSSEREGEN, H. (1964): Synthese von Pigeoniten und deren Be-
ziehungen zu den Mg,Fe- Pyroxenen in Gesteinen. -
Beitr.Mineral.Petr. 11, 1-14.

HARALDSEN, H. (1930): Beiträge zur Kenntnis der thermischen
Umbildung des Talks. - N.Jb.Mineral.Beilage Bd. 61 A,
139-164.

- HESS, H.H. (1941): Pyroxenes of common mafic magmas, Pt.I. - Amer.Min. 26, 515-535.
- (1949): Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes, Part I. - Amer.Min. 34, 621-666.
- KUNO, H. (1966): Review of pyroxene relations in terrestrial rocks in the light of recent experimental works. - Miner.J. 5, 21-43.
- KUSHIRO, I. (1967): Synthesis and stability of iron-free pigeonite in the system MgSiO_3 - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ at high pressures. - Ann.Rep.Geophys.Lab.Yearb. 1967-1968, 80-83.
- LALLY, J.S., A.H.HEUER, G.L.NORD, Jr. & J.M.CHRISTIE (1975): Subsolidus reactions in Lunar pyroxenes: an electron petrographic study. - Contrib.Mineral.Petrol. 51, 263-281.
- LINDEMANN, W. & R.WÖGERBAUER (1974): Gitterkonstanten und Raumgruppe für Protoenstatit (MgSiO_3). - Naturwissenschaften 61, 500.
- LINDSLEY, D.H. (1965): Ferrosilite. - Carnegie Inst. Wash. Year Book 64, 148-150.
- LINDSLEY, D.H., I.D.MACGREGOR & B.T.C.DAVIS (1964): Synthesis and stability of ferrosilite. - Carnegie Inst. Wash.Year Book 63, 174-176.
- MORIMOTO, N. (1958): Crystallographic study of pyroxenes. -

- Inst.Wash.Year Book 58, 192-193.
- (1974): Crystal structure and fine texture of pyroxenes. - Fortschr.Miner. 52, 52-80.
- MORIMOTO, N., D.E.APPLEMAN & H.T.EVANS (1960): The crystal structures of clinoenstatite and pigeonite. - Z. Krist. 114, 120-147.
- MORIMOTO, N. & M.TOKONAMI (1969a): Domain structure of pigeonite and clinoenstatite. - Amer.Min. 54, 725-740.
- (1969b): Oriented exsolution of augite in pigeonite.- Amer.Min. 54, 1101-1117.
- MÜLLER, W.F. (1976): Low-Fe clinopyroxenes along the join $\text{MgSiO}_3\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$ in the Allende Meteorite. - Naturwissenschaften 63, 432.
- MUIR, I.D. (1951): The clinopyroxenes from the Skaergaard Intrusion, eastern Greenland. - Min.Mag. 29, 690-714.
- PAPIKE, J.J., C.T.PREWITT, S.SUENO & M.CAMERON (1973): Pyroxenes: comparisons of real and ideal structural topologies. - Z.Krist. 138, 254-273.
- PERDIKATSI, B. (1972): Über die Talk- und Protoenstatit-Struktur und ihre strukturellen Beziehungen. - Diss. Univ. Erlangen-Nürnberg.
- PEROTTA, A.J. & D.A.STEPHENSON (1965): Clinoenstatite: High-Low-Inversion. - Science 148, 1090-1091.
- POLDERVAART, A. & H.H.HESS (1951): Pyroxenes in the crystallisation of basaltic magma. - J.Geol. 59, 472-489.

- POLLACK, S.S. & W.D.RUBLE (1964): X-ray identification of ordered and disordered ortho-enstatite. - Amer.Min. 49, 983-992.
- PREWITT, C.T., J.J.PAPIKE & M.ROSS (1970): Cumingtonite: a reversible, nonquenchable transition from $P 2_1/c$ to $C 2/c$ symmetry. - Earth Planet. Sci. Letters 8, 448-450.
- PREWITT, C.T., G.E.BROWN & J.J.PAPIKE (1971): Apollo 12 clinopyroxenes: High temperature X-ray diffraction studies. - Geochim.Cosmochim.Acta, Suppl.2, 1, 59-68.
- ROSS, M., J.S.HUBNER & E.DOWTY (1973): Delineation of the one atmosphere Augite-Pigeonite miscibility gap for pyroxenes from Lunar Basalt 12021. - Amer.Min. 58, 619-635.
- SATANAGA, R., F.F.OKAMURA & H.TAKEDA (1969): X-ray study of the phase transformations of enstatite. - Min. J.Japan, 6, 110-130.
- SARVER, J.F. & F.A.HUMMEL (1962): Stability relations of magnesium metasilicate polymorphs. - J.Amer.Ceram. Soc. 45, 152-156.
- SCHWAB, R.G. (1966): Über die Stabilität und die Strukturbeziehungen der Mg,Fe,Ni- Metasilikate. - Diss.Univ. Erlangen-Nürnberg.
- [Sch]: Die Bedeutung und die experimentelle Beherrschung des Sauerstoffpartialdrucks bei der Synthese

- und Untersuchung Fe^{2+} -haltiger Silikate. - N.Jb. Miner. Mh. 7/8, 244-254.
- (1969): Die Phasenbeziehungen der Pyroxene im System $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - MgSiO_3 - FeSiO_3 . - Fortschr.Miner. 49, 188-273.
- SCHWAB, R.G. & K.H.JABLONSKI (1971): Der Polymorphismus pigeonitischer Pyroxene. - Fortschr.Miner. 49, Beiheft 1, 48-50.
- (1973): Der Polymorphismus der Pigeonite. - Fortschr. Miner. 50, 223-263.
- SCHWAB, R.G. & F.ZIAIFANNI (1973): Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen an eisenfreien und eisenarmen Pigeoniten. - Unveröff. Diplomarbeit.
- SCHWAB, R.G. & M.SCHWERIN (1975): Polymorphie und Entmischungsreaktionen der Pyroxene im System Enstatit (MgSiO_3) - Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). - N.Jb.Miner.Abh., 124, 223-245.
- SCHWERIN, M. & R.G.SCHWAB (1976): Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen im Pyroxentrapez unter definierten Sauerstoffdrucken. - Z.Krist. 144, 441.
- SMITH, J.V. (1959): The crystal structure of protoenstatite MgSiO_3 . - Acta cryst. 12, 515-519.
- (1969): Magnesium pyroxenes at high temperature: Inversion in clinoenstatite. - Nature 222, 256-257.
- SMYTH, J.R. (1969): Orthopyroxene-high-low-clinopyroxene inversions. - Earth Planet. Sci. Letters 6, 406-407.

- (1971): Protoenstatite: a crystal structure refinement at 1100°C. - Z.Krist. 134, 262-274.
 - (1974): Experimental study on the polymorphism of enstatite. - Amer.Min. 59, 345-352.
- SMYTH, J.R. & C.W.BURNHAM (1972): The crystal structures of high and low clino hypersthene. - Earth Planet. Sci. Letters 14, 183-189.
- STEPHENSON, D.A., C.B.SCLAR & J.V.SMITH (1966): Unit cell volumes of synthetic orthoenstatite and low clino-enstatite. - Mineral.Mag. 35, 838-846.
- TOKONAMI, M. & N.MORIMOTO (1970): Mechanism of the high-low inversion in pigeonite. - J.Miner.Soc.Japan 9, 489-496.
- TURNOCK, A.C., D.H.LINDSLEY & J.E.GROVER (1973): Synthesis and unit cell parameters of Ca-Mg-Fe pyroxenes. - Amer.Min. 58, 50-59.
- WARREN, B.E. & D.I.MODELL (1930): The structure of enstatite (MgSiO_3). - Z.Krist. 75, 1-14.
- YANG, H.Y. (1973): Crystallisation of iron-free pigeonite in the system anorthite-diopside-enstatite-silica at atmospheric pressure. - Amer.J.Sci., 273, 488-497.
- YODER, H.S., Jr., C.E.TILLEY & J.F.SCHAIRER (1963): Pyroxenes and associated minerals in the crust and mantle. - Ann.Rep.Geophys.Lab.Yearb. 1962-1963, 84-95.
- (1964): Isothermal sections of the pyroxene quadrilateral. - Carnegie Inst. Wash. Year Book 63, 121-129.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Geologie und Mineralogie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg durchgeführt. Herrn Professor Dr. R. Schwab gilt mein herzlicher Dank für zahlreiche Anregungen und die Förderung dieser Arbeit. Allen anderen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die Diskussionen und gegebenen Hilfen.

LEBENSIAUF

Name	Michael Schwerin
Geboren am	15.4.1950
in	Berlin - Schöneberg
Eltern	Dietrich Schwerin, Exportkaufmann Waltraud Schwerin, geb. Oelkers, Hausfrau
Schulbildung	1956-1959 Volksschule in Schwabach 1959-1960 Volksschule in Erlangen 1960-1966 mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium in Erlangen 1966-1967 Mt. Whitney High School in Visalia, Kalifornien, USA High School Abschlußprüfung im Juni 1967 1967-1969 mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium in Erlangen - neusprachlicher Zweig Abitur am 28.6.1969
Studium	WS 69/70 Geologie an der FAU Erlangen - Nürnberg SS 70 - SS 74 Mineralogie an der FAU Vordiplom am 8.7.1971 Diplom am 17.5.1974
Berufstätigkeit	1.6.1974 bis 30.9.1976 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Geologie und Mineralogie der Universität Erlangen - Nürnberg Daneben Durchführung der Promotion

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990